ÖSTERREICHISCHE AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN
MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE KLASSE
UND
VEREIN ÖSTERREICHISCHER CHEMIKER

UNIVERSITY OF HAWAII
LIBRARY
DEC 23 '55

MONATSHEFTE FÜR CHEMIE

UND VERWANDTE TEILE ANDERER WISSENSCHAFTEN

HERAUSGEGEBEN VON
L. EBERT G. F. HÜTTIG F. WESSELY

SCHRIFTLEITUNG
F. GALINOVSKY

86. BAND, 5. HEFT
MIT 65 TEXTABBILDUNGEN
(AUSGEGEBEN AM 15. OKTOBER 1955)

WIEN
SPRINGER-VERLAG
1955

Mh. Chem.

Monatshefte für Chemie

1. Die Monatshefte für Chemie werden ab Band **85** (1954) gemeinsam von der Math.-Naturw. Klasse der Österr. Akademie der Wissenschaften und dem Verein Österr. Chemiker herausgegeben. Vom gleichen Zeitpunkt an wird die Ausgabe der Abt. II b der Sitz.-Ber. d. Math.-Naturw. Kl. d. Öst. Akad. d. Wiss. eingestellt, so daß die bisherige Doppelzitierung entfällt.

2. Mitglieder des Vereins Österr. Chemiker haben das Recht zu verbilligtem Bezug der Mh. Chem. Näheres ist beim Sekretariat des VÖCH, Wien I, Eschenbachgasse 9, zu erfragen.

3. Die Zeitschrift erscheint in einzelnen Heften, am 15. II., 15. IV., 15. VI., 15. VIII., 15. X. und 15. XII.; die während eines Jahres erschienenen Hefte bilden einen Band. Der Preis eines Heftes richtet sich nach Umfang und Herstellungskosten.

4. Als Beiträge kommen nur Originalarbeiten bis zu höchstens 20 Druckseiten in Betracht. Jeder Arbeit soll eine kurze Inhaltsangabe (bis zu 15 Zeilen) vorangestellt sein. Das Institut, aus dem die Arbeit stammt, oder die Adresse des Verfassers muß genannt sein. Polemische Arbeiten werden nur aufgenommen, insoweit sie tatsächliche Richtigstellungen enthalten.

5. Der Text soll so kurz als nur möglich gefaßt sein; Abbildungen, Tabellen sind auf das Äußerste zu beschränken, chemische und mathematische Formeln sind möglichst raum- und zeilensparend zu gestalten. Den Titel bitten wir von vorneherein in der in den Mh. üblichen Form zu schreiben. Zitate nach dem Muster: Mh. Chem. **80**, 233 (1949). Zweckmäßige Verwendung von Kleindruck, besonders für experimentelle Teile, und gute Textierung von Abbildungen und Tabellen helfen Raum sparen.

6. Alle Manuskripte sind an den Schriftleiter Prof. Dr. *F. Galinovsky*, Wien IX, Währinger Straße 38 (A 11-5-14 und A 11-5-15) zu senden, der den Tag des Posteinganges bestätigt; dagegen sind alle geschäftlichen Mitteilungen an den Springer-Verlag, Wien I, Mölkerbastei 5, Tel. U 26-5-60 Serie, Telegrammadresse: Springerbuch Wien, zu richten.

Die Herausgeber prüfen die Manuskripte und entscheiden über die Aufnahme. Die Drucklegung erfolgt in der Reihenfolge des Einlaufs, insoweit die Korrekturen pünktlich erledigt werden (s. Ziff. 9).

7. Kurze Mitteilungen (bis zu 4 Druckseiten), die als solche zu bezeichnen sind, werden, sofern ihr Inhalt ein besonders rasches Erscheinen rechtfertigt, außerhalb der normalen Reihenfolge in das jeweils nächste Heft aufgenommen. Für Prüfung und Aufnahme gilt sonst Ziff. 6.

8. Grundsätzlich werden nur Arbeiten aufgenommen, die nirgends vorher, weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind; der Autor verpflichtet sich, eine in den Mh. Chem. gedruckte Arbeit auch nachträglich nicht anderswo zu veröffentlichen. Mit der Annahme des Manuskriptes geht das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder an den Verlag über. Es ist ferner nur mit ausdrücklicher Genehmigung des Verlages gestattet, photographische Vervielfältigungen, Mikrofilme u. ä. von Heften der Zeitschrift, einzelnen Beiträgen oder von Teilen daraus, z. B. Abbildungen oder Tabellen, herzustellen.

9. Die Verfasser erhalten die Umzeichnungen der Abbildungen und eine Fahnenkorrektur. Die Umzeichnungen sind beschleunigt zu korrigieren; die Fahnenkorrektur ist mit den eingeklebten Ätzabzügen der Abbildungen und dem Manuskript an den Verlag zurückzusenden. Unpünktlichkeit einzelner Autoren in der Erledigung von Korrekturen darf die regelmäßige Ausgabe der Hefte nicht stören: verspätet einlaufende Korrekturen können daher die Einreihung der Arbeit in das nächste Heft zur Folge haben. Korrekturen, die von nachträglichen Änderungen des Manuskripttextes herrühren und 10% der Satzkosten überschreiten, werden dem Autor in Rechnung gestellt. Revisionen werden grundsätzlich nicht geliefert.

10. Die Verfasser erhalten 75 Sonderdrucke unentgeltlich. Bis zur Gesamtzahl von 125 werden Sonderdrucke nur dann geliefert, wenn sie beim Verlag bei der Rücksendung der Fahnen bestellt wurden; die Kosten hiefür sind dort im eigenen Interesse vorher zu erfragen.

11. Zur raschen Veröffentlichung ihrer Arbeiten können die Autoren durch möglichst knappe Fassung der Texte selbst am wirkungsvollsten beitragen.

Die Herausgeber und die Schriftleitung behalten sich ausschließlich das Recht vor, die von ihnen für nötig erachteten Kürzungen und Änderungen in den Texten vorzunehmen, sowie gegebenenfalls die Zusammenfassung mehrerer kürzerer Mitteilungen verwandten Inhalts zur Ersparung von Raum vorzuschlagen.

Herausgeber, Schriftleitung und Verlag

Inhaltsverzeichnis

86. Band / 5. Heft

Physikalische, anorganische und analytische Chemie. Seite

Bachmayer, K. und **H. Nowotny.** Untersuchungen im System V—As ... 741

Breitenbach, J. W. und **K. Gruber.** Dielektrischer Nachweis von Komplexverbindungen zwischen Chinonen und ungesättigten Verbindungen. (Kurze Mitt.) ... 877

Brunner, R. Löslichkeitsprobleme der Basensalze der Penicilline. I 767

Fortsetzung auf der III. Umschlagseite

Kolloidwissenschaft*.

Von

Ernst A. Hauser.

Aus dem Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, Mass., U. S. A.

Mit 18 Abbildungen.

(Eingelangt am 25. Juli 1955.)

Die zunehmende Bedeutung moderner Kolloidwissenschaft wird an Hand einiger Beispiele aus den Gebieten der organischen Chemie, der Mineralogie, der Silikatwissenschaft, dem Studium antibiotischer Substanzen und der Medizin erklärt.

Einleitung.

Schon der eigentliche Begründer der modernen physikalischen Chemie, *Wilhelm Ostwald*, erklärte in einigen Veröffentlichungen, warum man Kolloide nicht vom rein physikochemischen Standpunkt aus beurteilen darf. Sein ältester Sohn *Wolfgang* versuchte schon 1925 den Ausdruck „Kolloidwissenschaft" einzuführen, drang damit aber nicht durch, da die damaligen Physikochemiker Kolloidchemie nicht als Wissenschaft anerkannten. Leider vertreten auch heute noch manche diesen Standpunkt, obwohl sie sogar mitunter über Kolloidchemie Unterricht geben.

* Prof. Dr. *Alfons Klemenc* aus Anlaß seines 70. Geburtstages gewidmet. Obwohl es nicht üblich ist, zu wissenschaftlichen Arbeiten ein Vorwort zu schreiben, hoffe ich, daß der Schriftleiter und auch die Leser dieser Arbeit mich verstehen werden.

Prof. Dr. *Alfons Klemenc* war wirklich für meine Bildung auf der Wiener Universität in den Jahren 1918 bis 1921 verantwortlich. Dies und die Art, wie er mir half, über die Zeit nach der Rückkehr vom I. Weltkrieg zu kommen, werde ich ihm nie vergessen. Ebenso dankbar bin ich ihm für seine vielen Ratschläge und seine Hilfe während meiner Doktorarbeit. Er riet mir auch, die mir angebotene Assistentenstellung bei dem Physiker *Max Born* in Göttingen anzunehmen. Dort lernte ich *Richard Zsigmondy* kennen, dem ich mein Interesse in Kolloidwissenschaft eigentlich verdanke. Dies ist der Grund, warum das Folgende Dr. *Klemenc* gewidmet ist. *Ernst A. Hauser.*

Ich will daher an Hand einiger Beispiele versuchen zu erklären, was *Kolloidwissenschaft* wirklich ist und warum man sie als selbständig ansehen muß.

Als *Thomas Graham* im Jahre 1863 das Wort *Kolloid* in die Literatur einführte, war er sich nicht darüber im klaren, daß er eine neue Wissenschaft ins Leben gerufen hatte. Heute bezeichnet man jede Substanz als Kolloid, wenn zumindest eine Dimension kleiner als ein Mikron ist, aber größer als die Dimension einfacher Moleküle. Dies bedingt eine erhebliche Entwicklung der Oberfläche der Substanz gegenüber ihrem Volumen. Kolloidwissenschaft betrifft nicht nur anorganische und organische Chemie, sondern ist von ebensolcher Bedeutung für Mineralogie, Geologie, Keramik, Pharmakologie und Medizin, um nur einige wichtigste Zweige der Naturwissenschaften zu nennen. Man muß vor allem zwischen theoretischer und praktischer Kolloidwissenschaft unterscheiden. Eine rein mathematische Behandlung der Probleme ist ebenso ausgeschlossen wie in der Medizin oder Geologie, wie aus den folgenden Beispielen klar werden dürfte.

Theoretische und praktische Kolloidwissenschaft.

Vermutlich hob als der früheste Beitrag zur Literatur das Buch „*Latex*“[1] schon im Jahre 1927 die zunehmende Bedeutung dieser Wissenschaft hervor. Im Vorwort findet man folgende Worte:

„Was man jedoch in der Kautschukliteratur vermißt, ist eine zusammenfassende Monographie über Latex, in der nicht nur die älteren Angaben kritisch besprochen, sondern vor allem die neuesten, zumeist kolloidchemischen Forschungen weitgehendst Berücksichtigung finden.“

Ebenso findet man in diesem Buch folgende Bemerkungen:

„*W. Bobilioff* hat als erster der Gestalt der Latex-Partikel besondere Aufmerksamkeit gewidmet . . . Er unterscheidet runde Teilchen, birnenförmige und ebensolche mit Schwanz. *Bobilioff* wies ferner nach, daß in jungen Pflanzenteilchen hauptsächlich runde Teilchen vorkommen, während im Latex aus Stamm und Wurzeln die birnenförmigen Teilchen überwiegen . . . Untersuchungen müssen an Ort und Stelle der Kautschukgewinnung vorgenommen werden, um auch die Möglichkeit einer Veränderung der Teilchengestalt durch die zur Konservierung von Latex gebräuchlichen Chemikalien zu verhindern . . . Eine direkte Beobachtung ist selbst bei ganz unverdünntem Latex möglich und zeigt, daß durch Verdünnung keinerlei Formveränderung auftritt . . . Die Möglichkeit, durch ruhiges Suchen in gefärbten Ausstrichpräparaten die einzelnen Formen zu finden, erscheint daher als die einzig richtige Methode. Da jedoch der Latex durch Spuren von Säure und manchen Salzen in seiner

[1] *E. A. Hauser*, Latex. Dresden: Th. Steinkopff. 1927.

kolloiden Verteilung beeinflußt und die Teilchenform hierdurch vielfach weitgehend geändert oder zerstört wird, gestaltete sich die Wahl eines zweckentsprechenden Farbstoffes zu einer schwierigen Frage. Selbst neutrale Tusche läßt sich nur bei raschen Aufnahmen mit Erfolg anwenden, da bei restloser Verdunstung des Wassers die feinen Rußteilchen die Oberfläche der Kautschukteilchen deformieren. Nach vielen Versuchen gelang es endlich, in dem ‚Breslau-Opalblau' einen Farbstoff zu finden, der dank seiner Zusammensetzung allen Anforderungen entsprach und die Herstellung von Dauerpräparaten gestattete. Das Opalblau besteht aus einer Anilinfarbe, gelöst in einer gelatinierenden Flüssigkeit . . . Durch die gelatinöse Beschaffenheit der Farblösung ist eine völlige Austrocknung nicht möglich, und selbst nach jahrelangem Aufbewahren sind die Präparate unverändert."

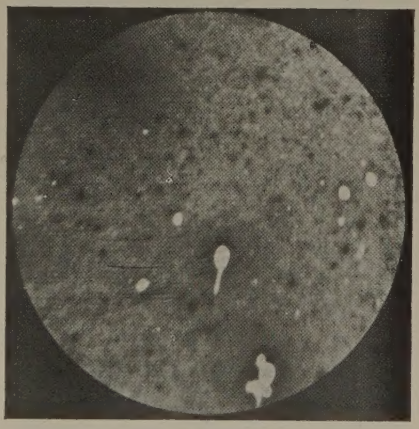


Abb. 1. Hevea Brasiliensis Muell. Arg. Latex-Teilchen. Original-Vergrößerung 1000×. (Man beachte die Form!)

„So gelang der Nachweis, daß man unter den ihrer Größe nach im Hellfeld noch gut sichtbaren Teilchen nur in den allerseltensten Fällen von einer Kugelgestalt sprechen kann. Die überwiegende Anzahl ist oval, ei- bis birnenförmig, teilweise mit mehr oder minder ausgeprägten Ansätzen oder Schwänzchen ausgestattet . . ."

„Versuche an Latex von Blättern, Samenschalen, grünen Zweigen oder Setzlingen ergaben durchwegs ein sehr ausgeprägtes Funkelphänomen. Dies ist wohl der eindeutigste Beweis dafür, daß auch die kleinsten im Latex dispergierten Teilchen von der Kugelgestalt abweichen."

Abb. 1 wurde von ganz frischem Latex auf der Plantage Merlimau in Malaya gemacht und zeigt deutlich, daß nicht alle Teilchen von Hevea brasiliensis Latex kugelförmig sind.

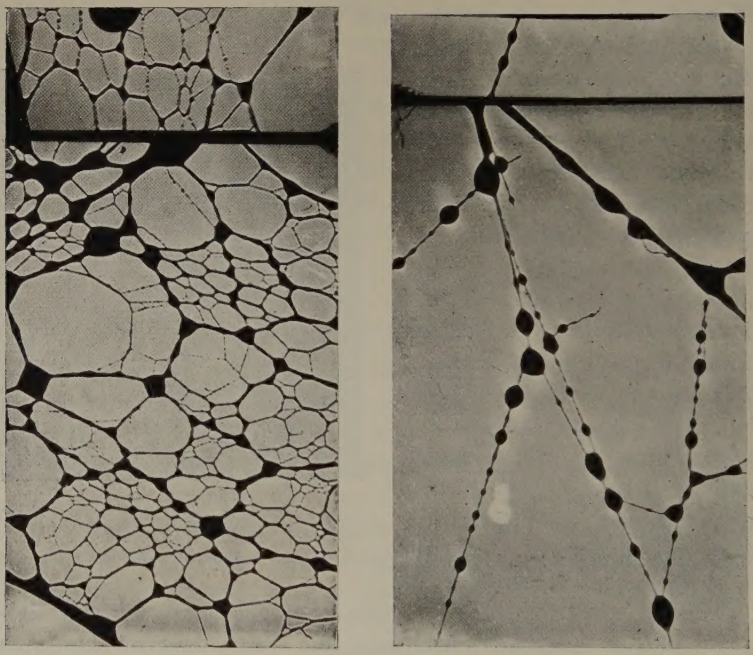
Vor einigen Jahren wurden die ersten *elektronenmikroskopischen* Bilder von Naturkautschuk gemacht[2, 3]. Das Resultat ist aus Abb. 2a zu ersehen. Oft wird leider nicht berücksichtigt, daß man mit einem *lyophilen* Kolloid arbeitet, welches durch die Elektronenbombardierung stark

[2] *C. E. Hall, E. A. Hauser, D. S. le Beau, F. O. Schmitt* und *P. Talalay*, Ind. Eng. Chem. **36**, 634 (1944).

[3] *E. A. Hauser* und *D. S. le Beau*, in *J. Alexander*, Colloid Chemistry, Bd. VI, S. 191 bis 213. New York: Reinhold Publ. Corp. 1946.

beeinflußt wird, wie aus dem Bruch des einen Fadens (Abb. 2b) deutlich zu sehen ist.

Davon abgesehen, ist das Elektronenmikroskop ein kostspieliges und nicht jedem Kolloidchemiker zugängliches Instrument. Daher erschien es uns von Interesse festzustellen, ob man die Methode, die für die Herstellung der Präparate für das Elektronenmikroskop ausgearbeitet war, nicht auch für die *Ultramikroskopie* mit auffallendem Licht an-



a *b*

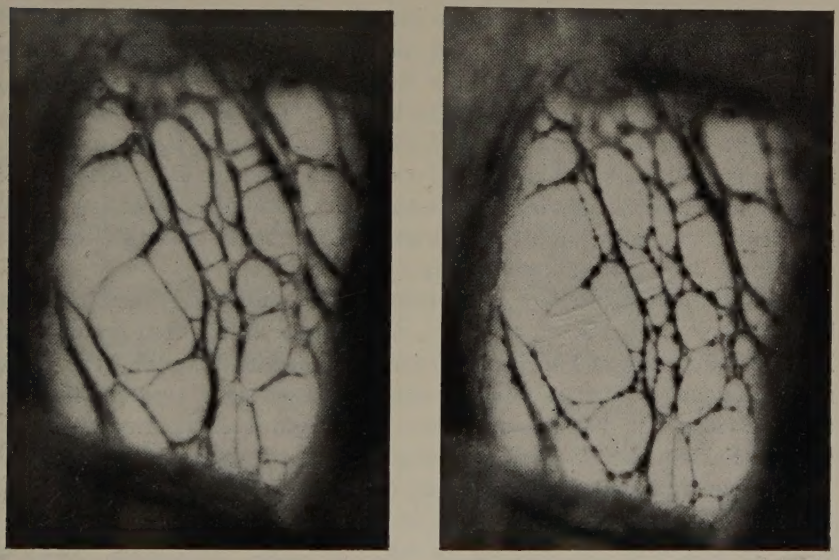
Abb. 2. Elektronenmikroskopische Aufnahmen von Hevea-Gummi. Der ungewalzte Gummi wurde zu 1% Lösung in Benzin erst aufgelöst. a) Gel-Fraktion. b) Sol-Fraktion. (× 23,300.)

wenden könnte. Wir waren uns gleich von Anfang an darüber im klaren, daß hierfür nur ein Instrument in Betracht kam, dessen Beleuchtung dem jeweils zu untersuchenden Präparat Rechnung trägt.

Der „Ultropak" der Firma Leitz schien uns allen Anforderungen zu genügen, weil das auf das Präparat kreisförmig einfallende Licht durch einen das Objektiv umschließenden Linsenring geleitet wird, der einen von der Brennweite des Objektives völlig unabhängigen Lichtkegel erzeugt, dessen Höhe und damit der Winkel, unter welchem das Licht auf das Präparat fällt, beliebig eingestellt werden kann. Liegt eine sehr flache Oberfläche zur Beobachtung vor, so empfiehlt es sich, durch

Niederschrauben des Linsenringes einen sehr flachen Lichtkegel zu verwenden. Handelt es sich aber, wie bei der hier angewandten Methode, um Präparate mit stark gewölbten oder durchbrochenen Oberflächen, so muß man durch Hochschrauben des Linsenringes einen sehr spitzen Lichtkegel erzeugen.

Es ist schon lange bekannt, daß der Kautschuk, der von dem als Hevea brasiliensis Muell. Arg. bezeichneten Baum, sowie der von Cryptostegia grandiflora oder madagascariensis und dem Guayule-Strauch



a *b*

Abb. 3. Ultramikrobild von Cryptostegia grandiflora-Gummi. a) Lagerungszeit 0 Stdn. b) Lagerungszeit 27 Stdn. Ursprüngliche Vergr. 550×.

gewonnen werden kann, chemisch in seiner Zusammensetzung als Polyisopren bezeichnet werden muß. Dieselbe chemische Zusammensetzung wird auch der Guttapercha und Balata zugeschrieben. Auf Grund röntgenographischer Untersuchungen wurde später festgestellt, daß Naturkautschuk der cis-Form des Polyisoprens, die Guttapercha und Balata der trans-Form entsprechen. Des weiteren unterscheiden sich die vorerwähnten Naturkautschuke durch die Verteilung der Molekulargewichte im Polymeren. Während Hevea eine ziemlich einheitliche Molekulargewichtsverteilung ergibt, findet man in Cryptostegia einen merklich höheren Prozentsatz von mittleren und niederen Molekulargewichten, und in Guayule ist der Prozentsatz an niederen Molekulargewichten ganz besonders ausgeprägt. Trotz dieser Fortschritte auf dem

Gebiete der Kautschukchemie muß zugegeben werden, daß es sich hierbei fast ausschließlich um Theorien handelt, die auf indirekten Schlußfolgerungen aufgebaut sind. Unsere ultramikroskopische Methode gestattet nun, diese Unterschiede sichtbar zu machen. Wir konnten aber auch feststellen, daß die Ausbildung dieser Strukturen nicht, wie bisher angenommen wurde, eine spontane ist, sondern eine gewisse Zeit in Anspruch nimmt. Dies ist aus Abb. 3a und b, die von derselben Stelle des Präparates stammen, welches ungestört unter dem Mikroskop gelassen wurde, klar zu sehen.

Wir glauben, daß die Ursache für diese Änderung in der Formart der Ablagerungen auf Synärese der niederen Molekulargewichte und des Lösungsmittels sowie der Gestalt der Moleküle beruht. Diese Beobachtung beweist deutlich, daß man die Ergebnisse der Elektronenmikroskopie, zumindest soweit sie sich auf die Untersuchung von Lyogelen beziehen, mit einigem Vorbehalt aufnehmen muß. Ein direkter Beweis für diese Auffassung ist die Tatsache, daß die auf dem Gelanteil beruhenden Fäden im Elektronenmikroskop oft reißen und vollkommen verhärten, während dies unter dem Ultramikroskop nicht der Fall ist.

Wir fanden eine weitere Unterstützung für diese Auffassung bei der Untersuchung von Fettsäuresalzen. Auch diese Substanzen ergaben im Elektronenmikroskop Fäden mit dornenartigen Auswüchsen. Wir haben nun gefunden, daß diese Dornen sich erst nach sehr langer Lagerung durch Reißen der Fäden ausbilden. In diesem Falle nehmen wir an, daß die Seifenmoleküle erst völlig ungeordnet vorliegen und erst allmählich in eine mehr geordnete Lagerung übergehen. Diese Auffassung steht auch mit der bekannten Tatsache im Einklang, daß Seifenmoleküle in einer Lösung sich nur langsam in der Oberfläche orientieren. Studien an sogenannten Kationenseifen haben ebenfalls den Wert dieser neuen Methode bewiesen, da sie die Unterschiede in der Filmbildung direkt vor Augen führt. —

Jetzt möchte ich auf ein Gebiet hinweisen, welches bis vor nicht allzulanger Zeit nur vom rein theoretischen Standpunkt aus interessant war.

Im Jahre 1935 schrieb *Herbert Freundlich* ein kleines Buch in englischer Sprache über *Thixotropie*[4]. Er zeigt darin eine Serie von Potentialkurven (Abb. 4). Hierbei übergeht er aber die Gelkurve vollkommen. Tatsächlich entspricht die mit „Thixotropie" bezeichnete Kurve einem echten Gel. *Freundlich* nahm damals an, daß man es mit sehr labilen Systemen, die zwischen einem stabilen Sol und einem Koagulum liegen, zu tun hat. Sofort, nachdem ich die Broschüre erhielt, versuchte ich, als langjähriger Mitarbeiter, *Freundlich* auf seinen Irrtum aufmerksam zu machen. Ganz kurz darauf berichtete der Holländer *C. Hamaker* über

[4] *H. Freundlich*, Thixotropy. Paris: Hermann et Cie. 1935.

die Anwendbarkeit der *van der Waals-London*-Potentialkurven zur Erklärung solcher Phänomene, wie Stabilität, Gelierung, Thixotropie und Koagulation. Wenn man, wie in Abb. 5 gezeigt wird, die Anziehung (A) und die Abstoßung (R) vereinigt, so erhält man Kurve T. Dies entspricht der Thixotropie, während Kurve T' einem Gel entspricht. Dies entspricht auch der mathematischen Behandlung thixotroper Gele, die zeigt, daß die einzelnen Teilchen, wie die

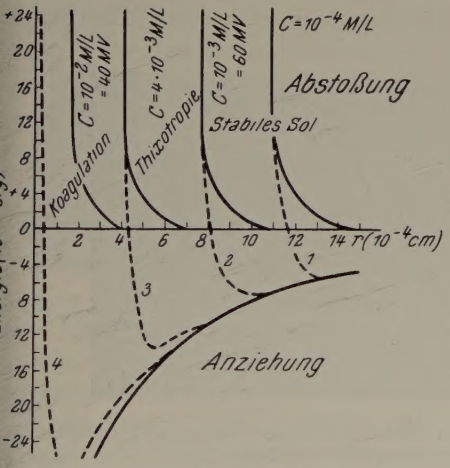


Abb. 4. *H. Freundlichs* Potential-Energie-Kurven.

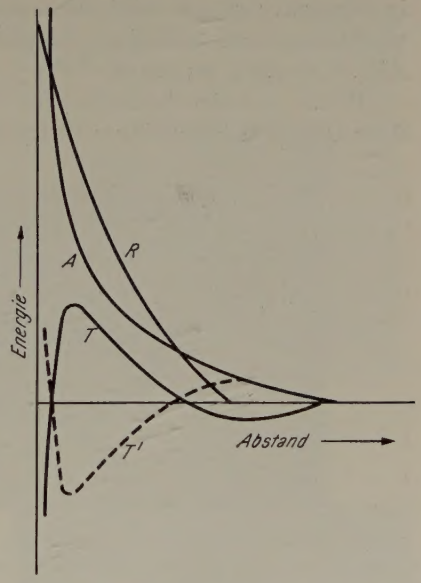


Abb. 5. Besonderer Fall der Potential-Energie-Kurven. Die Kurven schneiden sich zweimal; die Kurve T entspricht der Thixotropie. (*C. Hamaker.*)

Ionen in einem Kristall, ziemlich weit voneinander liegen. Dies stimmt mit eingehenden ultramikroskopischen Studien überein[5]. *Freundlich* schrieb in seinem Büchlein auch, daß man zur Erzielung thixotroper Suspensionen von natürlichem Bentonit Konzentrationen von zumindest 10 zu 20% in Wasser haben muß. Über 20% läßt sich das Gel nicht mehr verflüssigen. Hierbei scheint er übersehen zu haben, daß ein Na-Bentonit, wenn er rein ist, nach Zusatz von etwas Natronlauge schon bei einer Konzentration von 0,05% ein thixotropes Gel gibt, und daß man hierzu keinen Ca-Bentonit verwenden darf[6, 7, 8, 9].

[5] *E. A. Hauser*, Kolloid-Z. **111**, 103 (1948).

[6] *R. E. Grim*, Clay Mineralogy. New York: Mc Graw-Hill Book Co. 1953.

[7] *E. A. Hauser*, Silicic Science. New York: D. Van Nostrand Co., Inc. 1955.

[8] *R. K. Iler*, The Colloid Chemistry of Silica and Silicates. Ithaca, New York: Cornell University Press. 1955.

[9] *C. E. Marshall*, The Colloid Chemistry of the Silicate Minerals. New York: Academic Press, Inc. 1949.

Ein Gebiet, das sowohl vom wissenschaftlichen als auch praktischen Standpunkt aus Interesse hat, ist die *Strömungsdoppelbrechung* von stark verdünnten Na-Bentonitsolen. Wenn man ein solches Sol, welches anisometrische Teilchen hat, zwischen gekreuzten Nicolprismen oder Polaroidgläsern betrachtet, sieht man gar nichts. Sobald das Sol aber in Bewegung gesetzt wird, kann man die Strömungsdoppelbrechung der plättchenartigen kolloiden Tonteilchen sofort bemerken. Dies ist aus Abb. 6 deutlich zu sehen[7, 8, 9].

Wenn man sich besonders für die Turbulenz in Flüssigkeiten gegenüber Objekten bei geringer Fließgeschwindigkeit interessiert, dann kann

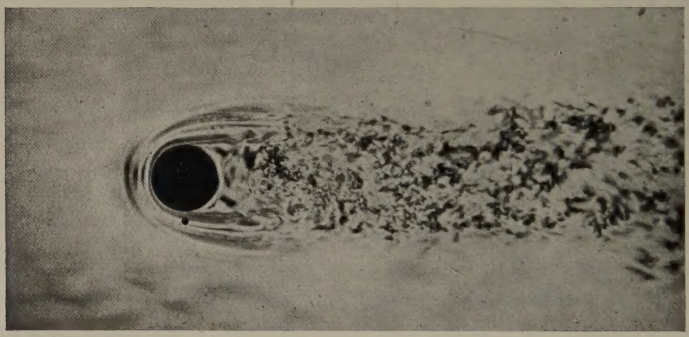


Abb. 6. Strömungsdoppelbrechung von reinem, stark verdünntem Bentonitsol. (Die Farbe des Sols beruht auf der Strömungsgeschwindigkeit.)

man diese Erscheinung mit dem verdünnten Na-Bentonitsol bequem studieren.

Ein Gebiet, welches vor allem in den letzten Jahres besonderes Interesse gefunden hat, ist die Bestimmung der *Oberflächenspannung* verdünnter Lösungen oberflächenaktiver Substanzen unter *verschiedenen Temperaturen* und *Drucken*. Hierfür wurde schon vor Jahren die sogenannte „Methode des hängenden Tropfens" entwickelt (Abb. 7, 8). Es ist jetzt möglich zu zeigen, wie die Temperatur und der Druck die Oberflächenspannung beeinflussen. Ferner war es so auch möglich zu zeigen, daß eine gewisse Zeit nötig ist, bevor die Oberfläche der Lösung in Ruhe kommt.

Ein Gebiet, welches vor allem auf Effekten der Oberflächenspannung beruht, ist die *Herstellung stabiler Emulsionen*. Um eine wirklich stabile Emulsion, Öl in Wasser, oder Wasser in Öl, herzustellen, muß man ein Emulgiermittel benützen, welches die zu emulgierende Phase, Wasser oder Öl, benetzt. Solche Substanzen, für die mein verstorbener Freund Prof. Dr. *James W. McBain* den Ausdruck „Kolloid-Elektrolyt" eingeführt hatte, sind Kolloide. In seinem letzten Buch, „Colloid Science",

schrieb er folgendes über Seifen und andere kolloide Elektrolyte: „Kolloide Elektrolyte gehören zu den meistverbreiteten Kolloiden. Sie zeigen in

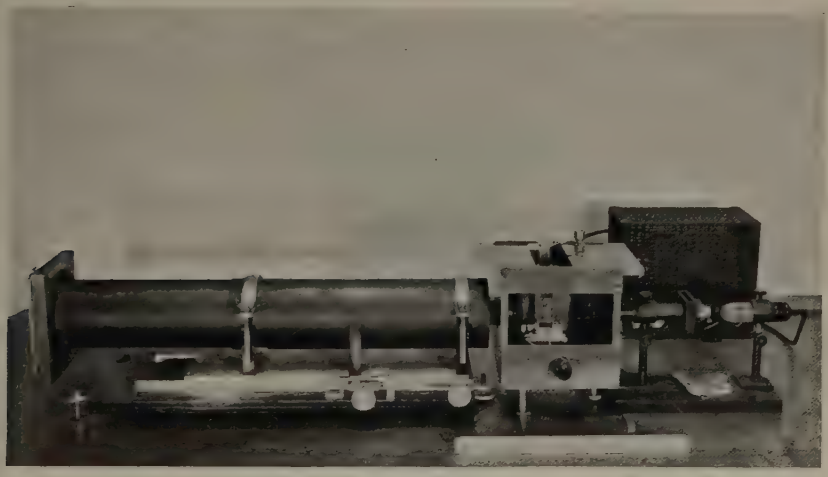


Abb. 7. Hängender Tropfen-Apparat. Rechts: Lichtquelle und Kameraverschluß; Mitte: Druck- und temperaturkontrollierbarer Tropfenbilder; links: Photographischer Apparat mit Mikroskopobjektiv.

wäßrigen Lösungen sowohl die Eigenschaften von Kolloiden als auch von Elektrolyten. Als ich 1912 diese Stoffklasse definierte, erklärte ich, daß eines der Ionen eines Elektrolyten jetzt durch ein elektrisch geladenes Kolloidteilchen ersetzt worden ist. Viele sind assoziierte Kolloide; das heißt, die kolloiden Teilchen wurden durch Assoziation der Ionen, vor allem der kapillaraktiven, gebildet."

Abb. 8. Hängender Tropfen – Benzol. Oberflächenspannung 28,1 Dyn/cm.

Indischer Glimmer und Bentonit zeigen chemisch eine große Ähnlichkeit, aber nicht kristallographisch. Vor mehreren Jahren gelang es einem Kolloidwissenschaftler, durch seine Kenntnis der beiden Mineralien sozusagen synthetischen Glimmer herzustellen[7]. Der ursprüngliche Bentonitfilm ist in Abb. 9 zu sehen. Vermutlich der deutlichste Beweis, den man heute dafür geben kann, daß die Kolloidwissenschaft sich nur

auf die Oberfläche einer Substanz bezieht, ist eine international patentierte Erfindung[7]. In dem grundlegenden amerikanischen Patent findet man folgende Worte: „Die Verbindungen können aus Salzen von aliphatischen, cyclischen, aromatischen oder heterocyclischen Aminen bestehen, um nur einige zu nennen. Ein Zweck dieser Erfindung ist, einen geänderten Ton herzustellen und diese Herstellung zu beschreiben. Dieses Produkt gibt in einer organischen Flüssigkeit ein Gel, das heißt, es quillt darin erheblich, wie z. B. in Nitrobenzol." Der Hauptanspruch lautet: „Ein Kation-substituierter Ton, der ursprünglich einen Basenaustausch von mindestens 25 hatte, in dem das austauschbare anorganische Kation gegen ein Oniumkation ausgewechselt wird . . ." Abb. 10 zeigt das Gelvolumen des organophilen Tones, nachdem er in 3 organischen Lösungsmitteln dispergiert worden war. Dieses Produkt, welches von der National Lead Company unter dem Namen „Bentone" erzeugt wird, findet auf vielen Gebieten Anwendung, wie z. B. als Zusatz zu Schmiermitteln, als verstärkender Füllstoff für Gummi und für viele andere Zwecke. Nitrobenzol und Benzol geben den höchsten Basenaustausch von 100 Milliäquivalenten für 100 g Ton. Dies beweist, daß die Reaktion vollständig erfolgte.

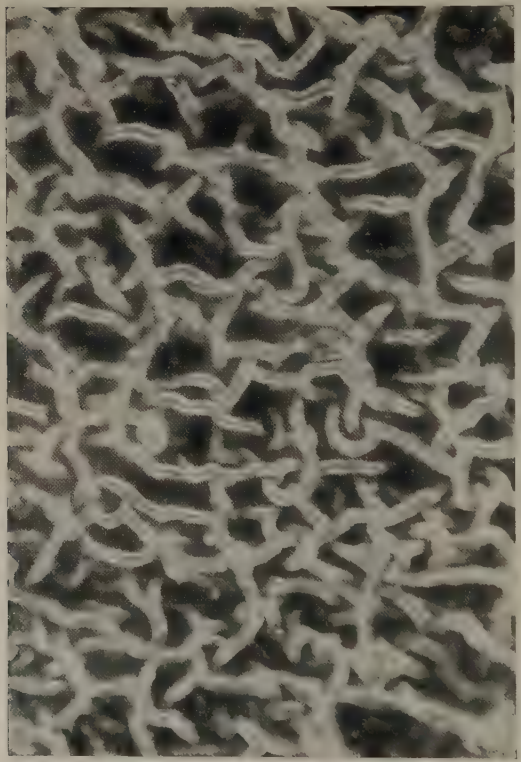


Abb. 9. Bentonitfilm „Alsifilm". Diese Mikrophotographie zeigt, wie sich die Tonteilchen zu einem zusammenhängenden Film verwoben haben. Ursprüngliche Vergr. 550×.

Ultramikroskopie und Elektronmikroskopie sind heute für Kolloidwissenschaft ebenso unersetzlich wie eine genaue Kenntnis der *elektrischen Ladung der kolloiden Teilchen*, *Differential-Thermoanalyse*, *Röntgenstudien* und viele andere Oberflächenprobleme.

Wenn man ein Kieselsäuregel ultramikroskopisch betrachtet, so findet

man nur mehr oder minder runde Teilchen. Sobald man aber dasselbe Präparat mit dem Elektronmikroskop untersucht, findet man, wie in

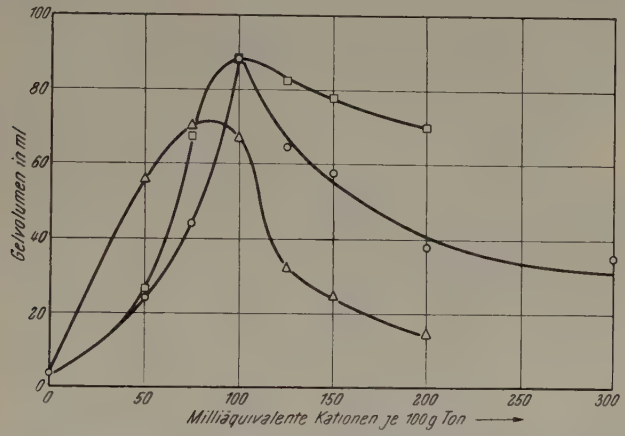


Abb. 10. Gel-Volumen organophiler Tone in Nitrobenzol (Kreis), Benzol (Quadrat) und Isoamylalkohol (Dreieck) gegen Milliäquivalente von Kationen für 100 g Ton.

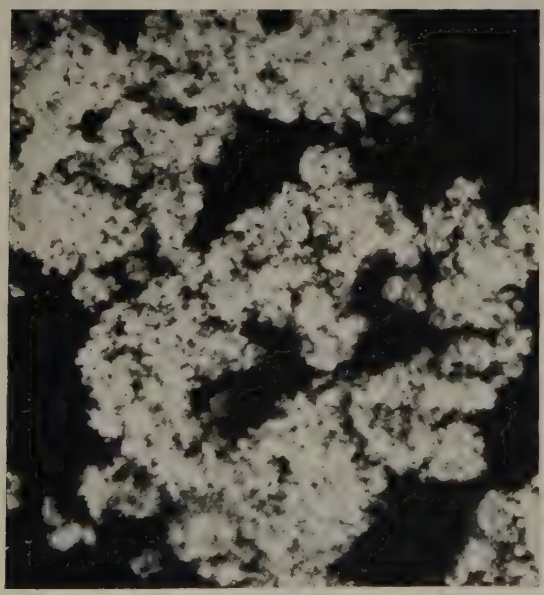


Abb. 11. Elektronen-Mikrobild von Silika-Gel. Ursprüngliche Vergr. 10000× (*F. G. Rowe*).

Abb. 11 zu sehen ist, daß man es hier mit sehr kleinen, aggregierten Teilchen zu tun hat. Der Ton Kaolin ergibt im Elektronmikroskop ein Bild,

welches einem hexagonalen Kristall entspricht (Abb. 12). Im Gegensatz hierzu zeigt der Ton Halloysit nur fadenartige Gebilde (Abb. 13).

Röntgenoskopische Untersuchungen haben den Kolloidwissenschaftlern oft die Gelegenheit gegeben, mehr über die Struktur verschiedener Substanzen zu lernen als sonst möglich gewesen wäre. Von ebensolcher Bedeutung ist für uns, vor allem auf dem Tongebiet, die genaue Anwendung der Differential-Thermoanalyse. Das gleiche gilt auch für die Bestimmung des Kationenaustausches im Vergleich zur Wasserstoffionenkonzentration.

Abb. 12. Elektronen-Mikrobild von Kaolin mit Schattenmethode.

Von besonderer Bedeutung, sowohl wissenschaftlich als auch industriell, sind die *Polymerisation* und *Kondensation* von Orthokieselsäure[10].

Der Vorgang der Polymerisation des $Si(OH)_4$-Moleküls führt zu Einheiten, in welchen das Si^{4+}-Ion oktaedrisch von 6 OH-Ionen umgeben ist. Im anhydritischen Siliziumoxyd ist jedes Si^{4+} tetraedrisch von 4 O^{2-}-Ionen umgeben, von denen jedes mit 2 Siliziumionen verbunden ist. Die Polymerisation bezieht sich auch auf die gegenseitige Beeinflussung dreidimensionaler Gruppen. Wir wollen versuchen, ihre wichtigsten Merkmale schematisch zweidimensional zu beschreiben. Abb. 14 gibt eine schematische Darstellung der Additionspolymerisation und der folgenden Kondensationspolymerisation von Orthokieselsäuremolekülen. (I) zeigt ein $Si(OH)_4$-Molekül, wie es entweder aus einer Natriumsilikatlösung oder durch Hydrolyse von $SiCl_4$- oder $Si(OC_2H_5)_4$-Molekülen entsteht. In einer wäßrigen Lösung ist ein solches Molekül hydratisiert; infolge ihres polaren Charakters werden Wassermoleküle zu besserer Abschirmung seines positiven Feldes vom Kation angezogen. (II) stellt schematisch ein Kieselsäuremolekül mit zwei hydratisierten H_2O-Molekülen dar. Die Anzahl der H_2O-Moleküle, welche nahe genug an das Si^{4+}-Ion herankommen können, ist durch ihren Raumbedarf und durch die Dipol-Dipol-Abstoßung zwischen orientierten H_2O-Molekülen begrenzt.

[10] *W. A. Weyl* und *E. A. Hauser*, Kolloid-Z. **124**, 72 (1951).

Infolge ihrer niedrigeren Polarisierbarkeit können H_2O-Moleküle das Feld des Si^{4+}-Ions nicht so wirksam abschirmen wie die gleiche Zahl

Abb. 13. Elektronen-Mikrobild von Halloysit (American Petroleum Inst.).

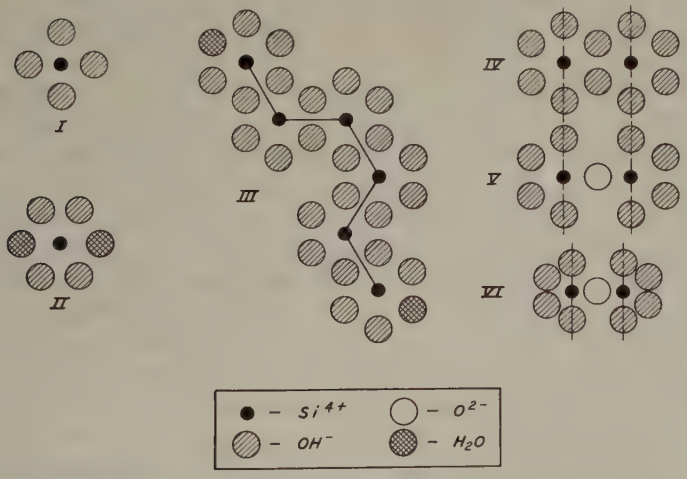


Abb. 14. Kondensationspolymerisation von Orthosilikatsäure. IV–VI erklärt Kondensation und die Synärese des Teilchens.

der stärker polarisierbaren OH^--Ionen. Zwei Einheiten des Typs II werden wahrscheinlich ein Dimeres durch gemeinsame Beanspruchung

zweier ihrer OH^--Gruppen bilden. Diese Art der Polymerisation kann sich fortsetzen und führt zu kettenartigen Molekülen (III), da ihre Endglieder nicht völlig koordiniert sind und sie ihren Koordinationsbedarf dadurch befriedigen können, daß sie mit weiteren monomeren $Si(OH)_4$-Molekülen reagieren. Die sich ergebende Kette ist höchstwahrscheinlich nicht gestreckt, sondern nimmt eine statistische Form an. Die Länge der Ketten oder die Größe der „Makromoleküle" hängt von mehreren Faktoren ab, wie z. B. von der Polymerisationsgeschwindigkeit, dem pH der Lösung, der Konzentration an Kieselerde, der Temperatur und der Anwesenheit fremder Moleküle.

Die Bildung dieser kettenartigen Moleküle und vor allem die Nähe der OH^--Gruppen zu den Feldern von zwei Si^{4+}-Ionen ermöglicht eine zweite Reaktion, nämlich *Kondensation*, im Kieselsäuremolekül. (IV) stellt zwei aneinander grenzende Gruppen in einer Polymerkette dar. Die Abspaltung von Wasser von zwei OH^--Gruppen führt zu (V), das heißt zu einer Gruppierung, in welcher zwei Si^{4+}-Ionen durch ein O^{2-}-Ion aneinander gebunden sind. Diese Reaktion erniedrigt die Energie des Systems teils durch die Bildungswärme von Wasser und teils infolge des Ersatzes von zwei OH^--Gruppen durch ein $O^=$-Ion, das eine höhere Polarisierbarkeit besitzt. Diese Kondensation verkürzt die Si^{4+}-Si^{4+}-Entfernung (VI), ein Phänomen, welches so lange von nebensächlicher Bedeutung ist, als das Molekül klein und beweglich ist. Sobald aber der Polymerisationsvorgang so weit vorgeschritten ist, daß die Kieselsäurelösung geliert, verursacht die Kondensation Spannungen in der Kette.

Um den Mechanismus der Bildung wirklich zu verstehen, muß man sich darüber im klaren sein, daß man es mit zwei grundlegend verschiedenen Reaktionen, nämlich mit einer Polymerisation und einer Kondensation, zu tun hat. Die erste Reaktion führt zur Bildung von „Makromolekülen" und die Kondensation führt zu mechanischen Spannungen. Moleküle unter Spannung haben eine höhere Reaktionsfähigkeit als die ungespannten. Die Verkürzung der Silikatkette kann zur Synärese führen. —

Der beste Beweis dafür, daß Kolloidwissenschaft auch in Gebiete gehört, die mit physikalischer Chemie nicht direkt zusammenhängen, ist vielleicht in der modernen *Medizin* zu finden[11, 12, 13, 14, 15, 16].

[11] *A. J. Butt* und *E. A. Hauser*, Science **115**, 308 (1952).
[12] *A. J. Butt* und *E. A. Hauser*, T. N. England J. Med. **246**, 604 (1952).
[13] *A. J. Butt, J. Seifter* und *E. A. Hauser*, J. Florida Med. Assoc. **40**, 173 (1953).
[14] *E. A. Hauser*, The colloidal nature of antibiotics. Ann. New York Acad. Sci. **53**, 18 (1950).
[15] *E. A. Hauser* und *D. S. le Beau*, Kolloid-Z. **132**, 78 (1953).
[16] *E. A. Hauser* und *G. J. Marlowe*, J. Physic. Chem. **54**, 1077 (1950).

Während des im Juni 1948 abgehaltenen Colloid Symposiums der Amerikanischen Chemischen Gesellschaft wurde in einem Vortrag auch Penicillin als kolloider Elektrolyt klassifiziert. Dabei waren die Molekulargewichte von Penicillinlösungen sowohl auf Grund der Gleichung von *Einstein-Stokes* durch Bestimmung der Diffusionskonstante als auch durch Messung der Gefrierpunktserniedrigung ermittelt worden. Die so erhaltenen Molekulargewichte schwankten zwischen 312 und 490.

Auf Grund dieser Ergebnisse wurde der Schluß gezogen, daß Penicillinsalze in Lösung sich bezüglich ihrer Dissoziation wie gewöhnliche Elektrolyte verhalten. Die mit Natriumsalzen erzielten Resultate standen in Einklang mit denen, die man von einem Elektrolyten des Valenztyps 1 : 1 erwarten sollte, obwohl mögliche Abweichungen, beruhend auf der Größe der Ionen und auf gegenseitiger Beeinflussung, nicht von der Hand zu weisen sind.

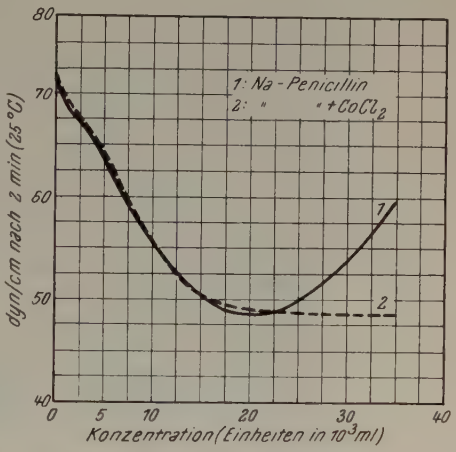


Abb. 15. Oberflächenspannung der Lösungen von Na-Penicillin mit Kobaltchlorid.

Vor kurzem wurde festgestellt, daß der Zusatz von Penicillin eine Änderung in der elektrostatischen Ladung von Bakterien herbeiführt, doch wurden daraus keine weiteren Schlußfolgerungen gezogen. Es ist auch berichtet worden, daß die antibiotische Aktivität von Natrium-Penicillin ganz erheblich erhöht werden kann, wenn man ganz kleine Mengen Kobaltchlorid zu einer Lösung zusetzt.

Wenn man diese Resultate von einem kolloidchemischen Standpunkt aus betrachtet, muß man zugeben, daß sie nicht als eindeutige Beweise dafür gelten können, daß Penicillin in Lösung sich wie ein echter Elektrolyt verhält. Es erscheint deshalb angebracht, einige der kolloiden Eigenschaften des Penicillins einer Kritik zu unterziehen.

Selbst stark verdünnte Lösungen von reinem Penicillin G zeigen im Ultramikroskop einen *Faraday-Tyndall*-Kegel, der um so stärker wird, je höher die Konzentration der Lösung steigt oder je mehr die Temperatur erniedrigt wird. Wenn man zu 1 ccm einer Natrium-Penicillin-G-Lösung mit 15000 Einheiten 0,2 mg $CoCl_2$ zusetzt, steigt die Zahl der im Ultramikroskop sichtbaren Teilchen merklich an.

Oberflächenspannungsmessungen solcher Sole zeigten nicht nur, daß sie kapillaraktiv sind, sondern daß sie als kolloide Elektrolyte bezeichnet

werden müssen, da die Oberflächenspannungs-Konzentrations-Kurve das für solche Substanzen charakteristische Minimum aufweist.

Wenn man zu einer Lösung von 15000 Einheiten von kristallisiertem Natriumpenicillin G soviel $CoCl_2$ zusetzt, daß dessen Konzentration im Endprodukt 0,2% entspricht, ändert sich die Oberflächenspannung nicht. Während aber eine Erhöhung der Konzentration des Penicillinsalzes einen Anstieg in der Oberflächenspannung bedingt, zeigt das Kobaltpenicillin einen weiteren Abfall (Abb. 15). Kurve 2 entspricht dem *Gibbs*schen Gesetz, nach dem eine positive Adsorption des Gelösten erfolgen muß. Die beste Erklärung für Kurve 1 ist, daß der Anstieg der

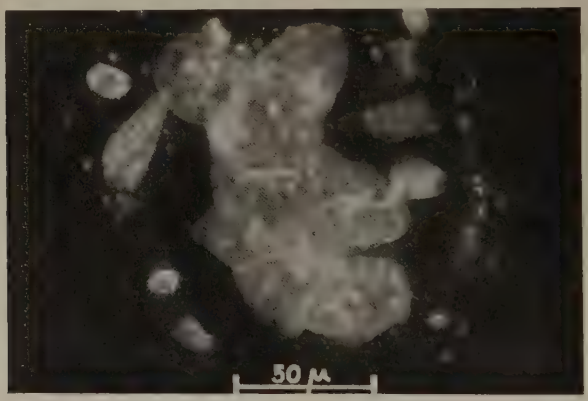


Abb. 16. Harnablagerung eines gesunden Mannes. Vergr. 550×.

Oberflächenspannung mit zunehmender Konzentration darauf beruht, daß Natriumpenicillin nicht völlig dissoziiert ist und daß die Dissoziation mit steigender Konzentration abnimmt.

Daß Penicillin tatsächlich an der Oberfläche der Bakterienzelle adsorbiert ist, konnte vor kurzem durch Anwendung eines Ultraviolettmikroskops bewiesen werden. Bakterien, denen Penicillin in Lösung zugesetzt wurde, zeigten eine fluoreszierende Oberfläche. Gleichzeitig nahm die Intensität der Fluoreszenz des Dispersionsmittels ab.

Obwohl dieser Beitrag auf Penicillin beschränkt ist, möchte ich noch auf eine Feststellung hinweisen, da sie die Bedeutung für die medizinische Wissenschaft besonders klar vor Augen führt.

Lösungen von reinen Streptomycin-Kalziumchlorid-Komplexen zeigen keine Erniedrigung der Oberflächenspannung, obwohl ultramikroskopische Studien bewiesen haben, daß auch sie kolloide Sole sind. Dies dürfte damit zusammenhängen, daß das Kalziumion zweiwertig und nur wenig hydratisiert ist. Durch Kupplung von Streptomycin mit einer kapillar-

aktiven Substanz konnte die antituberkulose Aktivität auf das über Tausendfache erhöht werden.

Wir haben genügend Hinweise für die Auffassung, daß die antibiotische Aktivität von Penicillin auf seinen kolloiden Eigenschaften beruht. Es erscheint daher nur logisch anzunehmen, daß die größte Wirksamkeit

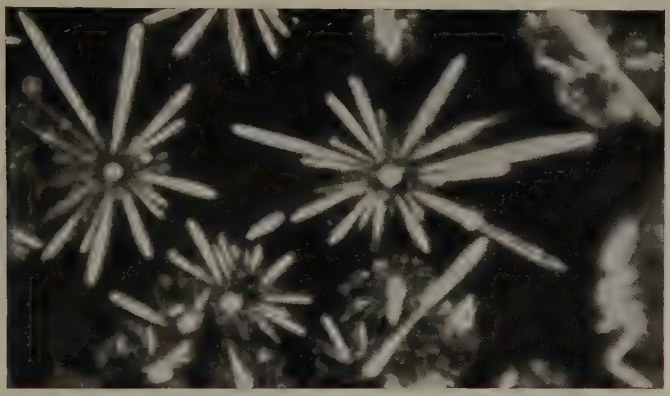


Abb. 17. Harnablagerung einer jungen Frau. Vergr. 550×.

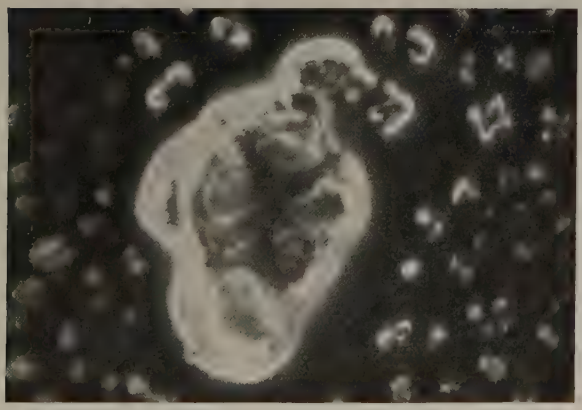


Abb. 18. Harn derselben Frau nach der Injektion. Vergr. 550×.

nur erzielt werden kann, wenn eine möglichst starke Adsorption zu erreichen wäre, und wenn man Probleme, die sich auf die Wirkung von antibiotischen Mitteln beziehen, mehr als bisher vom kolloiden Standpunkt betrachtet. Darauf aufbauend ist vielleicht anzunehmen, daß viel stärkere antibiotische Mittel durch Synthese kapillaraktiver kolloider Elektrolyte hergestellt werden könnten.

Von besonderem Interesse für Mediziner dürfte die neueste Erklärung der Bildung von Nierensteinen und ihre Verhinderung sein[11, 12, 13, 15]. Harn muß vom kolloiden Standpunkt aus als eine starke, sogar übersättigte Lösung von Elektrolyten und Nichtelektrolyten bezeichnet werden. Deshalb findet man darin höhere Löslichkeiten als man sonst erwarten könnte. Die wichtigsten organischen Verbindungen im Harn sind Harnstoff, Harnsäure und ihre Salze, welche durch Oxydation von Purinen entstehen. Es konnte gezeigt werden, daß die Oberflächenspannung des Harnes von gesunden Männern im Durchschnitt 55,7 Dyn/cm entsprach, während dieser Wert bei Männern mit Nierensteinen durchschnittlich 64,4 betrug. Frauen, die im 2. bis 7. Monat schwanger waren, zeigten eine viel niedrigere Oberflächenspannung ihres Harnes als sonst. Dies ist besonders deutlich bei Frauen, die sonst Nierenbeschwerden hatten. Eingehende elektrophoretische Studien und ultramikroskopische Beobachtungen wurden auch gemacht. Die letzteren zeigten deutlich den Unterschied zwischen gesunden und kranken Menschen, wie aus Abb. 16, 17 und 18 zu ersehen ist. Das natürliche Schutzkolloid ist Hyaluronsäure, die sich in der Natur aus dem Enzym Hyaluronidase bildet. Herrscht an diesem Enzym Mangel, so kann man es injizieren und die schützende Säure wird dann vom Körper erzeugt.

Die Beziehungen der chemischen Resistenz und Mikro-Härte zur Sorptionswärme*.

Von

G. F. Hüttig.

Aus dem Institut für anorganische und physikalische Chemie der Technischen Hochschule Graz.

Mit 4 Abbildungen.

(Eingelangt am 28. Juli 1955.)

Für den Vorgang A starr + B gasförmig $\rightleftharpoons A\,B$ starr werden die folgenden charakteristischen Energiegrößen definiert: Reaktionsenergie (E_1), Kohäsionsenergie (E_6), Oberflächenenergie ($E_{6/0}$), Aufweitungsenergie (E'_6), Einlagerungsenergie (E_7), *van der Waals*sche Sorptionsenergie (E'_2) und Chemisorptionsenergie (E_2). Diese werden an Beobachtungen erläutert, welche bei der Einwirkung von NH_3 an NaCl, KCl, RbCl, KJ, $BaCl_2$, CaF_2, $MoSi_2$ und WSi_2 gemacht wurden. Eine chemische Additionsverbindung ist nur realisierbar, wenn $E_7 > E'_6$ ist. Ansonsten wird B von A nur sorbiert, wobei für Salze die Beziehung gilt $E_2 = E_7$. Je härter und chemisch resistenter ein salzartiger fester Stoff ist, desto *höher* ist die Chemisorptionsenergie E_2.

1. Definition der charakteristischen Energiegrößen.

Wir haben kürzlich eine Untersuchung über die Beziehungen zwischen Sorptionswärmen, Oberflächenspannungen und Reaktionswärmen bei dem Reaktionstypus A starr + B gasförmig $\rightleftharpoons A\,B$ starr veröffentlicht[1]. Die dort verwendete und definierte Bezeichnungsweise übernehmen wir auch in der vorliegenden Mitteilung. Insbesondere sei betont, daß auch hier bei den Zustandsänderungen eines Systems in bezug auf die Energiebilanz die Veränderungen der freien Energie gleichgesetzt werden mit den Veränderungen der inneren Energie und als „Energie" schlecht-

* Herrn Prof. Dr. *A. Klemenc* zum 70. Geburtstag gewidmet.

[1] *G. F. Hüttig*, Mh. Chem. **85**, 1276 (1954).

hin angesprochen werden. Dies ist vollkommen richtig bei dem absoluten Temperatur-Nullpunkt, aber auch bei gesteigerten Temperaturen ergibt ein solcher Ansatz fast immer eine richtige Orientierung, deren Exaktheit durch etwaige nachträgliche Berücksichtigung des Temperaturganges der spezifischen Wärmen gesteigert werden kann.

Um eine klare Grundlage für die Aufstellung der Gesetzmäßigkeiten zu schaffen, welche die Beziehungen zwischen Kohäsions- und Sorptionsenergien betreffen, ist es zunächst notwendig, die hier in Betracht kommenden Energiegrößen zu definieren und ihre gegenseitige Bedingtheit festzulegen. Hierbei ist an den oben angegebenen Reaktionstypus sowohl in seinem Ablauf als stöchiometrisch-chemische Reaktion wie auch als Sorptionsvorgang gedacht. Das stellt aber keine Grenzen für eine Anwendung auch auf andere Reaktionsarten dar.

a) „*Reaktionsenergie*" $= E_1$. Vereinigen sich die beiden Stoffe A und B bei konstantem Gesamtvolumen zu dem homogenen Stoff AB, so soll die Reaktionswärme $= E_1$ definiert sein durch den Ansatz $AB + E_1 = A + B$. Hierbei soll sich E_1 beziehen auf die Anlagerung von 1 Mol B an 1 Mol A.

Es entspräche dem üblichen Sprachgebrauch, in dem Werte $-E_1$ ein zahlenmäßiges Maß für die „*chemische Resistenz*" zu erblicken. Je kleiner E_1, desto resistenter ist der feste Stoff A gegenüber dem Gas B und erreicht optimale Werte, wenn E_1 Null oder negativ wird.

Tabelle 1. Energetische Daten (kcal pro 1 Mol NH_3) für Systeme: Fester Stoff/NH_3.

Fester Stoff	E_1 Reaktionsenergie	E'_6 Ausweitungsenergie	E_7 Einlagerungsenergie	E_2 Chemisorptionsenergie
NaCl	< 0			14,4
KCl	< 0			11,4
RbCl	< 0			13,2
KJ	7,5	6,7	14,2	15,3
$BaCl_2$	9	16	25	24,6
CaF_2	(— 8)	(38)	(30)	29,3
$MoSi_2$				> 40
WSi_2				> 40
Diamant ..				sehr hoch*

* Versuche derzeit noch nicht abgeschlossen.

Die experimentelle Ermittlung der Werte von E_2 ist beschrieben in den Arbeiten von *G. F. Hüttig* und *E. Härtl* a) Z. anorg. Chem., derzeit im Druck, b) Z. Elektrochem., derzeit im Druck, c) Chim. et Ind., Paris, derzeit im Druck. Die übrigen Daten sind mitgeteilt bei *W. Biltz* und *H. G. Grimm*, Z. anorg. Chem. **145**, 63 (1925) und *W. Biltz*, Naturwiss. **13**, 500 (1925); hierbei stellen die Angaben für CaF_2 geschätzte Werte dar.

In der Tabelle 1 sind in der Kolonne E_1 die Reaktionsenergien von NH_3 gegenüber KJ und $BaCl_2$ angegeben. Gegenüber NaCl, KCl und RbCl sind diese Werte Null oder nahezu Null (sehr zersetzliche Verbindungen).

Es ist ein gedanklich exakt definierter Vorgang, die Größe E_1 als die algebraische Summe zweier Teilenergien zu setzen, nämlich der „Aufweitungsenergie" $= E'_6$ und der „Einlagerungsenergie" $= E_7$, so daß gilt

$$(-E_1) = (+E'_6) + (-E_7) \quad \textit{Biltz-Grimm}\text{sche Gleichung.}$$

Die Aufweitungsenergie (vgl. Abschnitt d) steht in naher Beziehung zu der

b) „*Kohäsionsenergie*" $= E_6$. Darunter wollen wir diejenige Energie verstehen, welche aufgebracht werden muß, um alle Atome von 1 Mol eines festen Stoffes auf eine unendlich große Entfernung voneinander zu entfernen. Es ergibt sich somit E_6 als das Wegintegral der Anziehungskraft in den Grenzen r_0 bis Unendlich, wobei r_0 den Abstand eines Atoms von den Nachbaratomen innerhalb des festen Stoffes bedeutet. Wenn bei dem Verdampfen (Sublimieren) des festen Stoffes ein einatomiger Dampf entsteht, so ist die Kohäsionsenergie gleich der Sublimationswärme. Besteht der Dampf aus zwei- oder mehratomigen Molekülen, so muß zu der Sublimationswärme noch die Wärme der zu den einzelnen Atomen führenden thermischen Dissoziation zugerechnet werden, um den Wert der Kohäsionsenergie zu erhalten. Der für Ionenkristalle geprägte Begriff der „Gitterenergie" unterscheidet sich von der Kohäsionsenergie dadurch, daß er um denjenigen Energiebetrag kleiner ist, welcher erforderlich ist, um bei den isolierten Einzelionen die negative Ladung von dem Anion zu dem Kation überzuführen.

Wenn in dem Kristallgitter die geometrische Lage aller Atome untereinander gleich (oder wenigstens mit hinlänglicher Näherung gleich) ist, dann bestehen zwischen der Kohäsionsenergie und der „Mikrohärte" und ebenso auch der „Oberflächenenergie" sehr einfache Beziehungen. Der größeren Kohäsionsenergie muß auch die größere Mikrohärte und ebenso auch die größere Oberflächenenergie entsprechen. Sind in der geometrischen Stellung der Atome und somit auch in der innerhalb des Kristalls vorhandene Bindungsstärken größere Unterschiede vorhanden, so wird die Mikrohärte eher durch die schwächsten Bindungen bestimmt werden, wohingegen für die Relation zu der Oberflächenarbeit die subtilere Betrachtungsweise von *R. Fricke* zuständig wird.

c) *Oberflächenenergie* $= E_{6/o}$, *Kantenenergie* $= E_{6/k}$, *Eckenenergie* $= E_{6/e}$, *Fadenenergie* $= E_{6/f}$, *Spitzenenergie* $= E_{6/s}$. Mit diesen Energiegrößen steht die Kohäsionsenergie in einer sehr nahen Relation, insofern als sie die Energietönung von Einzelvorgängen bezeichnen, deren Gesamtheit der Kohäsionsenergie entspricht. Unter Oberflächenenergie verstehen wir bekanntlich jene Energie, die dem festen Körper zugeführt

werden muß, damit sich seine Oberfläche um 1 cm² vergrößert. Eine Relation zu den Energiewerten chemischer Vorgänge kann allerdings nur bewerkstelligt werden, wenn man die Oberflächenenergie nicht auf die gleiche Fläche (1 cm²), sondern auf die gleiche Anzahl Oberflächenatome bezieht. Wir wollen daher hier als Oberflächenenergie $= E_{6/o}$ diejenige Energie bezeichnen, welche dem festen Stoff zugeführt werden muß, damit die 1 Mol entsprechende Anzahl ($= 6{,}023 \cdot 10^{23}$) Innenatome in Oberflächenatome umgewandelt wird. In der gleichen Weise wollen wir die Umwandlung der Innenatome in Kantenatome als die Kantenenergie $= E_{6/k}$ und in Eckatome als Eckenenergie $= E_{6/e}$, in Fadenatome als Fadenenergie $= E_{6/f}$, in Spitzenatome als Spitzenenergie $= E_{6/s}$

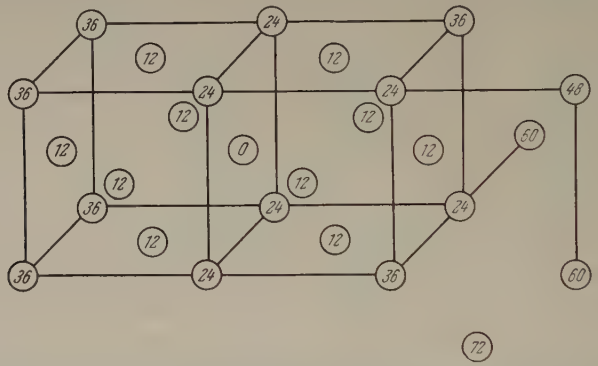


Abb. 1. Energiewerte (kcal), welche die verschiedenen Atomstellungen an einem Cu-Kristall im Vergleich zu einem Innenatom als Energiemehrgehalt besitzen.

und schließlich in einzelne isolierte Atome (atomarer Dampf) als Kohäsionsenergie $= E_6$ bezeichnen. Ein Bild über diese Atomstellungen gibt Abb. 1, worin auch in bezug auf Kupfer die Energie in kcal aufgetragen ist, welche das betreffende Atom mehr Energie als 1 Innenatom hat. Die experimentellen Grundlagen sind die Versuche von *H. C. Greenwood*[2], der für die Verdampfungswärme des Kupfers einen Wert von 70,6 kcal angibt, und von *H. Udin*, *A. J. Shaler* und *J. Wulff*[3], welche eine Oberflächenenergie von 1400 erg/cm² entsprechend 13,7 kcal/Grammatom ermittelt haben[4].

Eine sehr anschauliche Begriffsbildung ergibt sich, wenn man auf diesem Gebiete den komplex-chemischen Vorstellungskreis heranzieht.

[2] *H. C. Greenwood*, Z. physik. Chem. **76**, 484 (1911).

[3] *H. Udin*, *A. J. Shaler* und *J. Wulff*, vorgetragen von *A. J. Shaler* auf dem „Seminar on the Kinetics of Sintering", San Francisco-Meeting, AIME, Februar 1949.

[4] Der Weg der Umrechnung kann eingesehen werden bei *W. E. Kingston* und *G. F. Hüttig*, The Physics of Powder Metallurgy, S. 8ff. New York: McGraw-Hill Book Company, Inc. 1951.

Ein Innenatom ist nach allen Raumrichtungen (oben, unten, rechts, links, vorne, hinten) also mit allen 6 Koordinationsstellen abgesättigt. Bei einem Oberflächenatom ist 1 Koordinationsstelle, bei einem Kantenatom 2, bei einem Eckatom 3, bei einem Fadenatom 4, bei einem Spitzenatom 5 und bei einem isolierten (Dampf)-Atom alle 6 Koordinationsstellen *un*besetzt. Denkt man sich die Verdampfung eines Kupferkristalls auf dem eben angegebenen Weg vollzogen, so sind dies sechs Einzelschritte. In der Abb. 2 ist auf der Abszisse (von rechts nach links) die Anzahl der besetzten Koordinationsstellen aufgetragen und als Ordinate der Mehrgehalt an Energie, den dieser Zustand im Vergleich zu einem koordinativ sechsfach besetzten Cu-Atom hat. Es ist bemerkenswert, daß hier innerhalb der Versuchsfehler jeder Schritt von einer Koordinationszahl zu der nächst niederen immer den gleichen Energieaufwand, und zwar rund 12 kcal erfordert.

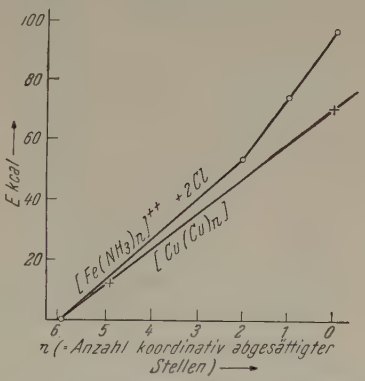


Abb. 2. Energiegehalt (kcal) als Funktion der koordinativ besetzten Stellen bei $Cu(Cu)_n$ und $Fe(NH_3)_nCl_2$.

Für Vergleichszwecke sind in dem gleichen Koordinatensystem die Ergebnisse von *W. Biltz* und *G. F. Hüttig*[5] aufgetragen, welche sie bei dem analogen Übergang $Fe(NH_3)_6Cl_2 \rightarrow \ldots . Fe(NH_3)_2Cl_2 \rightarrow$ $\rightarrow Fe(NH_3)Cl_2 \rightarrow FeCl_2$ fanden.

d) *Die Aufweitungsenergie* $= E'_6$. Während die Kohäsionsenergie $= E_6$ die Energie darstellt, welche erforderlich ist, um die Atome eines Kristalles von dem Atomabstand r_0, wie er in dem Kristall vorliegt, auf eine unendlich große Entfernung zu bringen, verstehen wir unter der Aufweitungsarbeit $= E'_6$ die analoge Energie, jedoch nur für die Weitung des Gitters von dem Abstand r_0 auf den Abstand r. Hierbei bedeutet r den Abstand der gleichen Atome, jedoch in dem Zustand, wie er in dem Additionsprodukt $A\,B$ vorliegt. Die Grenzen r_0 und r lassen sich aus röntgenoskopischen Daten (primitiver aus Dichtemessungen) ermitteln. Besitzt der starre Stoff A ein Ionengitter, dann darf man für das Integral $p\,dr$ in den Grenzen r_0 bis Unendlich nicht die Kohäsionsenergie einsetzen, sondern in einem solchen Fall ist die Gitterenergie zuständig. Dann aber befinden wir uns auf dem von *Born* und vielen anderen wohl beackerten Gebiete, welche aus bestimmten Vorstellungen über die Größe der zwischen den Ionen wirkenden Anziehungs- und Abstoßungskräfte die Funktion $p = f(r)$ angeben. Wird die Integration statt in den

[5] *W. Biltz* und *G. F. Hüttig*, Z. anorg. Chem. **109**, 102 (1920).

Grenzen r_0 bis Unendlich in den Grenzen r_0 bis r durchgeführt, so erhalten wir für den betreffenden Additionsvorgang die Aufweitungsenergie $= E'_6$.

Die Aufweitungsenergie könnte vielleicht auch eine Brücke zu der Reaktionskinetik bilden, indem sie — wie man a priori vermuten müßte — identisch ist mit der Aktivierungsenergie des Bildungsvorganges von AB oder zumindest einen oberen Grenzwert für diesen bedeutet. Doch sind Aktivierungsvorgänge für den Bildungsvorgang bis jetzt kaum beobachtet worden und die Erstehung eines solchen experimentellen Materials ist auch recht schwierig.

Unabhängig von diesen kinetischen Fragen haben *W. Biltz* und *G. Grimm* im Dienste ihrer thermodynamischen Interessen vor allem an Metallhalogeniden, welche einer Ammoniakaddition fähig sind, die zugehörigen Aufweitungsenergien gemessen. In der Tabelle 1 sind in der Kolonne E'_6 für KJ und $BaCl_2$ die in dieser Weise ermittelten Aufweitungsenergien angegeben.

e) *Die Einlagerungsenergie* $= E_7$. Darunter verstehen wir diejenige Energie, welche das System nach außen abgibt, wenn das Gas B sich in das auf die Atomabstände r bereits geweitete Gitter der Kristalle A einlagert und die Verbindung AB resultiert. Die Einlagerungsenergie ist ein Maß für die individuelle, ungehemmte Affinitätsbetätigung zwischen A und B. Ihr Wert läßt sich derzeit (abgesehen von den hier später folgenden Ausführungen über die Sorptionsenergie) nur rechnerisch aus der Beziehung $-E_1 = +E'_6 - E_7$ ermitteln. Hierzu muß die Reaktionswärme E_1 und die Aufweitungsenergie E'_6 bekannt sein. Auf dieser Grundlage sind in der Tabelle 1 die Werte für E_7 angegeben.

Eine chemische Verbindungsbildung AB kann unter den eingangs festgelegten Voraussetzungen nur erfolgen, wenn sie exotherm ist, wenn also E_1 in der obigen Gleichung negativ ist. Damit dies der Fall ist, muß die reine ungehemmte Affinitätsenergie E_7 größer als die Aufweitungsenergie E'_6 sein. Generell wird man sagen können, daß die Wahrscheinlichkeit, daß zwischen dem festen Stoff A und irgendeinem Gas eine Verbindungsbildung realisierbar ist, um so geringer ist, je größer die Aufweitungsenergie E'_6 bzw. je größer die Kohäsionsenergie bzw. Gitterenergie und damit auch die Mikrohärte und die Oberflächenarbeit ist (vgl. Kapitel 2); ist $E'_6 > E_7$, dann ist eine Verbindungsbildung nicht durchführbar; wohl aber kann und wird das Gas B an der Oberfläche des festen Stoffes sorbiert werden.

f) *Die van der Waalssche Sorptionsenergie* $= E'_2$. Wenn ein Gas (B) mit der reinen Oberfläche eines festen Stoffes (A) in Berührung kommt, so wird ein Teil des Gases an der Oberfläche festgehalten (sorbiert) werden. Das wird wohl bei jedem Festkörper, jedem Gas und unter allen Umständen der Fall sein. Denn das Gas kann ohne räumliche Behinderung (denn die sechste Koordinationsstelle ist bei den Oberflächen-

atomen unbesetzt und von der Gasphase aus frei zugänglich) und ohne über irgendeine Arbeitsleistung (z. B. Aufweitungsarbeit) hinweg schreiten zu müssen, an den Reaktionsort gelangen. Da zwischen den elektrischen Feldern der Atome B und der Oberflächenatome A irgendwelche Attraktionskräfte bestehen müssen (beispielsweise starke Attraktionskräfte dann, wenn in der Oberfläche von A Ionen liegen und die Atome B starke Dipole sind), so wird gelegentlich ein Atom B an der Oberfläche festgehalten werden und daselbst eine gewisse mittlere Verweilsdauer haben. In der kinetischen Betrachtungsweise verläuft ein so gekennzeichneter Sorptionsvorgang ohne eine Aktivierungsenergie und er wird daher (nicht sehr glücklich) als nicht aktivierte Sorption bezeichnet. Wir bevorzugen den Ausdruck „*van der Waals*sche Sorption" $= E'_2$.

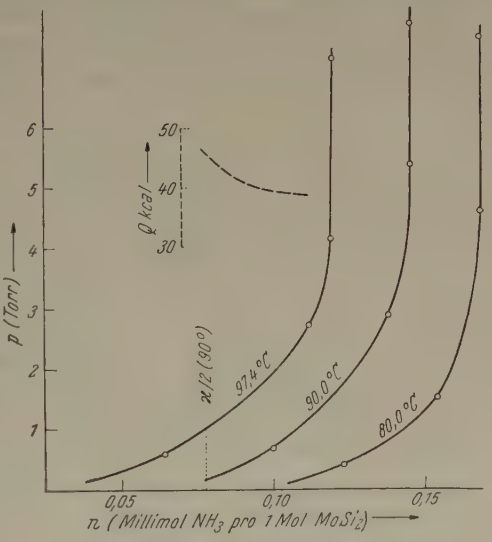


Abb. 3. Aufbau von NH_3 an $MoSi_2$ bei 97,4, 90,0 und 80,0° C.

Bei den meisten Sorptionsvorgängen ist eine direkte Messung der Energietönung im Kalorimeter angesichts der geringen Wärmeeffekte nur mit sehr subtilen Versuchsanordnungen möglich. In bequemer Weise kann man diesen Energiewert durch Aufnahme von Adsorptionsisothermen bei mindestens zwei verschiedenen Temperaturen und einer Auswertung nach der *van 't Hoff*schen Gleichung $d \ln p/dT = -E'_2/RT^2$ ermitteln. Die Ergebnisse solcher Versuche, wie sie in unserem Institut von *E. Härtl* an dem System $MoSi_2/NH_3$ erhalten wurden, sind in der Abb. 3 wiedergegeben[6].

Es wurde so verfahren, daß NH_3 portionsweise zu einer Einwaage von $MoSi_2$ zugelassen wurde und der sich nach wenigen Minuten auf einen praktisch konstanten Wert einstellende Druck p als der Gleich-

[6] Eine ausführliche Mitteilung der Versuche ist auf dem 2. Planseer-Seminar „De Re Metallica" Reutte/Tirol, Juni 1955, von *G. F. Hüttig* in dem Vortrag „Über die Adsorptionsfähigkeit von Hartstoffen und deren Beziehung zur Härte und dem Reaktionsvermögen" gegeben worden. Eine Veröffentlichung in diesem Rahmen ist geplant und auch im Druck bei der Zeitschrift Chimie et Industrie (Paris).

gewichtsdruck der *van der Waals*schen Sorption angesprochen wurde (Isotherme im „Aufbau" aufgenommen). Dies wurde bei den Temperaturen 97,4, 90,0 und 80,0° C durchgeführt. In der Abb. 3 ist auf der Abszisse n = die Anzahl Millimole NH_3 pro 1 Mol $MoSi_2$ im Bodenkörper und auf der Ordinate der zugehörige Gleichgewichtsdruck p (Torr) aufgetragen. Die Berechnung der E'_2-Werte nach *van 't Hoff* ist nur dann sinnvoll, wenn man für die verschiedenen Temperaturen solche p-Werte nimmt, welche zu der gleichen Zusammensetzung des Bodenkörpers gehören, also dem gleichen n-Wert angehören („Isostere" Betrachtung). Die auf diese Weise für verschiedene n-Werte sich errechnenden — E'_2-Werte sind in der Abb. 3 links oben gestrichelt eingezeichnet. Diese Kurve bezieht sich auf die unmittelbar links von ihr gezeichnete Ordinate und im übrigen auf die gleiche Abszisse wie die Hauptfigur. Man sieht, daß E'_2 eine deutliche Abhängigkeit von der Größe n (= Ausmaß des Bodenkörperbelages mit NH_3) hat. In dem Intervall von $n = 0{,}075$ bis 0,11 fällt E'_2 von etwa 47 kcal auf 39 kcal, um sich dann bei weiterem Ansteigen des n allerdings nicht mehr wesentlich zu ändern. Bei der Auswertung nach *Langmuir* ergab sich, daß die Oberfläche von 1 Mol $MoSi_2$ so groß ist, daß $n = 0{,}156$ Millimole $NH_3 = \varkappa$ in einem monomolekularen Belag auf ihr Platz hat. Für den Fall, daß nur die Hälfte der zur Verfügung stehenden Plätze belegt ist, also für $n = \varkappa/2 = 0{,}078$, wird E'_2 mit 47 kcal ermittelt.

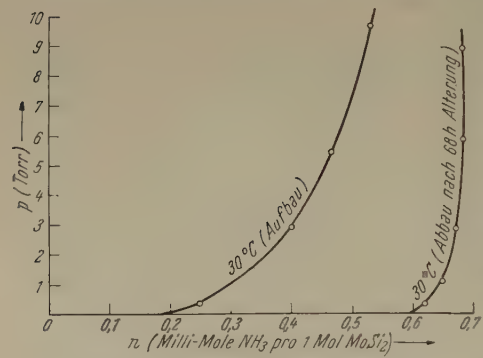


Abb. 4. Aufbau von NH_3 an $MoSi_2$ bei 30° C und Abbau bei 30° C nach 68stündiger Alterung.

Der einfache *Langmuir*sche Ansatz sieht eine Abhängigkeit des p von dem n nicht voraus. Über die Ursache dieser Beobachtung ist schwer etwas auszusagen, zumal die Energie der sorptiven Bindung sich mit der Zeit ändert (vgl. den nächsten Abschnitt). Aber jedenfalls muß man damit rechnen, daß für den stöchiometrisch-chemischen Vorgang $A\,B \rightarrow A + B$ der ideale Grenzfall einer nonvarianten Zusammensetzung der festen Phasen nicht einfach auf den Sorptionsvorgang übertragen werden kann, indem man hier den sorbierten Film etwa als Pfützen nonvarianter Konzentration annimmt.

g) *Die Chemisorptionsenergie* $= E_2$. In der Abb. 4 ist in der gleichen Weise wie in Abb. 3 die bei 30,0° C aufgenommene Aufbauisotherme des NH_3 an $MoSi_2$ gezeichnet (linke Kurve). Unterbricht man den Aufbau bei irgendeinem n-Wert (z. B. hier bei $n = 0{,}53$) und überläßt das System

eine Zeit sich selbst (z. B. in unserem Falle 68 Stdn.), um dann das NH_3 wieder portionsweise unter Bestimmung des jeweiligen Gleichgewichtsdruckes zu entfernen (= Isotherme im „Abbau" aufgenommen, rechte Kurve der Abb. 4), so sieht man, daß die „Aufbau"- und die „Abbau"-Isotherme weitgehend verschieden sind, indem die 68stündige Alterung eine wesentliche Verfestigung der sorptiven Bindung herbeigeführt hat. Diese Erscheinung ist von *H. S. Taylor* als ein Übergang von der *van der Waals*schen (= „nicht aktivierten") in die chemisorptive (= „aktivierte") Sorption definiert worden.

Für das System $NaCl/NH_3$ berechnet sich der Wert $(E'_2 - E_2)$ etwa mit 1100 cal.

Die Kinetik dieser als „Alterung" bezeichneten Verfestigung des Adsorbates an der Oberfläche des Adsorbens ist von *A. Sonntag*[7] gleichfalls in bezug auf das System $NaCl/NH_3$ untersucht worden. Der Mehrgehalt an freier Energie, welchen der *van der Waals*sche Sorptionszustand im Vergleich zu dem Zustand der Chemisorption hat, also die Differenz $(E'_2 - E_2)$ nimmt mit der Zeit nach einer e-Potenz ab. Hier geht also die Alterung nach einer Reaktion erster Ordnung vor sich. Das spricht für die Auffassung, daß es nur zwei sorptive Zustände des NH_3 an das NaCl gibt, nämlich die *van der Waals*sche Sorption und die Chemisorption ohne irgendwelche kontinuierlich oder sprungweise durchschrittene Zwischenzustände und daß in der Zeiteinheit immer der gleiche Bruchteil der noch vorhandenen mit *van der Waals*schen Kräften gebundenen NH_3-Moleküle sprunghaft diskontinuierlich in die chemisorptive Bindung übergeht. Aus dem Temperaturverlauf der Geschwindigkeitskoeffizienten der Alterung ergibt sich bei dem vorliegenden System die Aktivierungsenergie mit 5 kcal, was etwa gleich ist der Kondensationswärme von Ammoniak. Welcher Art der Mechanismus des Alterungsvorganges ist, bzw. welche Energiebarriere hierbei als Aktivierungsenergie überschritten werden muß, darüber vermögen natürlich unsere Versuche nichts auszusagen. Es sei aber daran erinnert, daß der Abstand zweier Oberflächenionen im allgemeinen um einen geringen Betrag kleiner ist als der Abstand zweier im Inneren des Kristalles befindlicher Ionen und daß die Sorption, welche die Oberflächenmoleküle durch Überdeckung mit Adsorptivmolekülen in eine innenliegende Schicht drängt, bei ihrem Übergang in die Chemisorption mit der Leistung einer gewissen, wenn auch *sehr* kleinen Aufweitungsenergie verbunden ist. Die Frage nach der Identität von Aufweitungsenergie und kinetischer Aktivierungsenergie haben wir schon vorhin (Abschnitt d) aufgeworfen.

[7] Vgl. bei *G. F. Hüttig*, Mh. Chem. 85, 365 (1954), S. 375, und die ausführliche Wiedergabe der Versuche bei *G. F. Hüttig* und *E. Härtl*, Z. anorg. Chem., derzeit im Druck.

Wenn auch das Phänomen der Chemisorption von *H. S. Taylor* und seiner Schule und auch von vielen anderen eine ausführliche theoretische und experimentelle Behandlung erfahren hat, so ist dabei doch dem Umstand, daß es sich hier um ein großes Gebiet chemischer Vorgänge handelt, dem bis jetzt eine systematische Sammlung und Einordnung in die spezielle Chemie fehlt, kaum Rechnung getragen worden. Insbesondere ist auch die Frage nach der Beziehung der chemischen Affinitäten von chemisorptiven Vorgängen zu denjenigen der klassischen chemischen Vorgänge nicht gestellt worden. Dies soll in dem folgenden Abschnitt geschehen.

In der Tabelle 1 sind in der Kolonne E_2 die beobachteten Chemisorptionsenergien des NH_3 gegenüber NaCl, KCl, RbCl, KJ, $BaCl_2$ und CaF_2 eingetragen und die unteren Grenzen in bezug auf $MoSi_2$ und WSi_2 angegeben.

2. Die gegenseitigen Bedingtheiten der Energiegrößen.

Im Abschnitt a) wurde bereits die *Biltz-Grimm*sche Gleichung

$$-E_1 = +E'_6 - E_7$$

verwendet. Die Aussage dieser Gleichung ist in einer didaktisch anschaulichen, graphischen Darstellung schon früher[8] gegeben worden. Da unter den für die vorliegende Mitteilung getroffenen Vereinbarungen eine Additionsverbindung nur dann aus ihren Komponenten entstehen kann, wenn der Bildungsvorgang exotherm ist, so ist für den hier in Frage stehenden Reaktionstypus die Realisierbarkeit einer chemischen Additionsreaktion an die Bedingung geknüpft

$$E_7 > E'_6.$$

Da E'_6 symbat geht mit der Kohäsionsenergie E_6, somit also auch mit der Mikrohärte und der Sublimationsenergie bzw. Gitterenergie, so wird für die mikroharten Stoffe gelten $E_7 < E'_6$. In der Tat können die harten Stoffe, wie Korund, Kalziumfluorid, Diamant u. a. m., mit Ammoniak und anderen Gasen keine festen Additionsprodukte bilden, wohingegen dies bei den weichen Stoffen, wie $MnCl_2$, $BaCl_2$, CJ_4, Graphit und andere, der Fall ist. Da es ganz sinnvoll ist, den negativen Wert der Reaktionsenergie $= -(-E_1) = +E_1$ als „chemische Resistenz" zu definieren, so ergibt sich daraus der bekannte Erfahrungssatz, daß die *mikroharten Stoffe auch die chemisch resistenteren Stoffe sind.*

Es sei besonders betont, daß die obigen energetischen Betrachtungen bei einer vollständigeren Auswertung durch die mit diesen kausal ver-

[8] *G. F. Hüttig.* Mh. Chem. 85, 98 (1955), S. 108, Abb. 3.

knüpfte kinetische Sachlage ergänzt werden müssen. Es ist kein Zweifel, daß CaF_2 gegenüber NH_3 und ebenso auch gegenüber O_2 und H_2O-Dampf, Diamant gegenüber NH_3 und Korund gegenüber NH_3 und O_2 unbegrenzt chemisch beständig sind, daß auch nach längeren Zeiten keine Reaktion eintreten wird und daß hier tatsächlich $E_7 < E'_6$. Wir wollen diese Art der Beständigkeit als *thermodynamisch bedingte Resistenz* bezeichnen. Im Gegensatz hierzu wird der Diamant oder irgendein beliebiger Stahl bei dauernder Berührung mit O_2 oder H_2O zu dem Oxyd reagieren müssen, das Al_2O_3 (bei nicht zu hohen Temperaturen) mit H_2O, das $MoSi_2$ mit NH_3 und ebenso O_2 u. a. m. Alle diese Stoffe haben nicht nur hohe Härte, sie gelten auch als chemisch resistent. Trotzdem wird bei diesen gegenüber den genannten Agenzien $E_7 > E'_6$ sein und sie werden auch tatsächlich irgendeinmal reagieren. Sie reagieren aber äußerst langsam (wie beispielsweise Diamant an der Luft), weil das E'_6 auch den Charakter der Aktivierungsenergie dieser Angriffsreaktion hat (vgl. vorhin Abschnitt d), und falls ein absolut hohes E'_6 vorliegt, so wird dieses im Falle eines noch höheren E_7 den chemischen Angriff zwar nicht verhindern, aber sehr verlangsamen. Wir wollen diesen Fall als eine *kinetisch bedingte Resistenz* bezeichnen. Beispielsweise ist die hohe Resistenz des Diamantes der Luft oder dem Wasserdampf gegenüber nicht thermodynamisch, sondern kinetisch bedingt und ebenso die der meisten Hartstoffe, wie $MoSi_2$.

Wenn es für den Fall, daß $E_7 < E'_6$ auch nicht zur Bildung einer chemischen Verbindung kommen kann, so werden doch die Moleküle des Gases B mit der Oberfläche des Stoffes A eine Chemisorption eingehen. Eine solche Chemisorption unterscheidet sich energetisch von der dreidimensionalen chemischen Verbindungsbildung dadurch, daß bei der Chemisorption keine Aufweitungsarbeit geleistet wird, daß also $E'_6 =$ Null ist und daß die *Biltz-Grimm*sche Gleichung die Form annimmt:

$$\underline{-E_2 = -E_7.}$$

Einer solchen Deduktion kann man vorhalten, daß ihre Zuständigkeit an die Voraussetzung geknüpft ist, daß die Energie der Anlagerung eines Moleküls B an ein Ion des festen Stoffes A unabhängig ist von der Größe des Abstandes von dem benachbarten Ion und weiters unabhängig ist von der Natur der übrigen Liganden, welche die fünf übrigen Koordinationsstellen besetzen. Wir sind uns dessen bewußt, daß die Gleichsetzung von E_2 und E_7 den Charakter einer ersten Näherung trägt und praktisch wohl zunächst nur auf eine qualitative Beurteilung einer Sachlage anwendbar ist. Indessen hat sich bei den Systemen Salz/Ammoniak, bei denen bis jetzt eine experimentelle Überprüfung vorgenommen wurde, gezeigt, daß die Beziehung $E_2 = E_7$ innerhalb des Versuchsfehlers gilt.

Dies ist der Fall (vgl. Tabelle 1) bei dem System KJ/NH_3, bei welchem $E_2 = 15{,}3$ und $E_7 = 14{,}2$ kcal ermittelt wurde, und bei $BaCl_2/NH_3$, wo $E_2 = 24{,}6$ und $E_7 = 25$ kcal gefunden wurde, und schließlich (wegen des von mir geschätzten Wertes von E_7 mit geringer Beweiskraft) bei CaF_2, wo $E_2 = 29{,}3$ beobachtet, unabhängig hiervon $E_7 = 30$ kcal geschätzt wurde. Angesichts dieser Ergebnisse ist vielleicht die Behauptung nicht mehr verfrüht, daß man bei Salzen in der relativ leicht zu bestimmenden *Chemisorptionsenergie* auch die Einlagerungsenergie, also *das Maß für die individuelle, ungehemmte Affinitätsbetätigung* zwischen A und B hat. Von diesem Gesichtspunkt aus ist es interessant festzustellen, daß die Chemisorptionsenergie der Salze mit den einwertigen Alkalikationen Me^+ innerhalb der Grenzen 11,4 (NaCl) bis 15,3 (KJ) beobachtet wurde, während sich für die Salze der Erdalkalihalogenide mit dem doppelt geladenen Kationen Me^{++} auch rund doppelt so große Chemisorptionsenergien, nämlich 24,6 für $BaCl_2$ und 29,3 kcal für CaF_2, ergeben.

Zuletzt sei noch auf eine Tatsache hingewiesen, deren experimentelle Feststellung uns zunächst als ein Paradoxon vorkam. Es ist dies das Ergebnis, das den *chemisch resistentesten* und *härtesten Stoffen* in vergleichbaren Fällen die *höchste Chemisorptionsenergie* E_7 zukommt; so ist beispielsweise (vgl. Tabelle 1) E_2 bei dem chemisch äußerst resistenten CaF_2 29,3 kcal, hingegen bei dem schon in Wasser löslichen und sehr reaktiven $BaCl_2$ nur 24,6 kcal; die typischen Hartstoffe $MoSi_2$ und WSi_2 zeigen unter den untersuchten Stoffen überhaupt die höchsten Chemisorptionsenergien.

Nach den bisherigen Ausführungen besteht wohl kein Zweifel darüber, daß für einen harten Stoff eine hohe Aufweitungsenergie E'_6 bzw. eine hohe Kohäsionsenergie E_6 charakteristisch ist. Aber man kommt auch auf deduktivem Wege zu der Erkenntnis, daß eine hohe Kohäsionsenergie E_6 auch mit einer hohen Einlagerungsenergie E_7 und damit (so wie es auch tatsächlich beobachtet wird) mit einer hohen Chemisorptionsenergie E_2 kausal verknüpft sein muß. Eine hohe Kohäsionsenergie bedeutet eine starke Bindung, also große Affinitätsbetätigung der Gitterbausteine des Stoffes A untereinander. Für die in der Oberfläche von A liegenden Atome (Ionen) ist die sechste Koordinationsstelle unbesetzt (vgl. den vorangehenden Abschnitt 1 c). Die Annahme, daß die Festigkeit der Bindung in der sechsten Koordinationsstelle (Oberfläche) symbat geht mit der Festigkeit der Bindung an den übrigen fünf Koordinationsstellen, ist das modellmäßige Bild für den Sachverhalt, daß ein großes E_6 auch ein relativ großes E_2 bedingt.

Die Mikrohärte eines Salzes A ist bedingt durch eine hohe Kohäsionsenergie E_6 bzw. hohe Aufweitungsenergie E'_6, die aber wohl zwangsläufig auch eine relativ hohe Chemisorptionsenergie E_2 und damit auch

eine hohe Einlagerungsenergie E_7 zur Folge haben. Ist hiebei $E_2 < E'_6$, so ist die chemische Resistenz thermodynamisch bedingt, im gegenteiligen Falle ist sie kinetisch bedingt (vgl. oben).

Die kinetisch bedingte Resistenz vieler Hartstoffe, wie beispielsweise des $MoSi_2$, bedeutet, daß dieser Stoff beispielsweise gegenüber NH_3 oder O_2 zunächst eine *van der Waals*sche Sorption eingeht, die dann in eine Chemisorption übergeht und daß diese molekulare chemisorbierte Schicht als chemische Reaktion von der Oberfläche her gegen das Innere fortschreitet, um schließlich das ganze Adsorbens chemisch zu wandeln. Es ist denkbar, daß ein solcher mit einem geeigneten Sorptiv durchgeführte Vorgang in einem richtigen Zeitpunkt unterbrochen zu einer Schutzschicht gegen die Atmosphärilien führt.

Notiz über die Verteilung von Tetramethylammoniumpikrat zwischen Wasser und Nitrobenzol*.

Von

Philipp Groß** und **Hans Friedmann*****.

Mit 1 Abbildung.

(Eingelangt am 16. August 1955.)

Die Verteilung von Tetramethylammoniumpikrat zwischen Wasser und Nitrobenzol wurde gemessen. Die Konzentration der wäßrigen Lösung wurde mit Hilfe eines photoelektrischen Kolorimeters bestimmt. Die Versuche ergeben unter Annahme vollständiger Dissoziation in beiden Lösungsmitteln Werte für den Aktivitätskoeffizienten in Nitrobenzol, die mit der *Debye-Hückel*schen Theorie verträglich sind, obwohl eine etwa 7% höhere Neigung die Versuche etwas besser wiedergibt.

Im folgenden berichten wir über Versuche über die Verteilung von Tetramethylammoniumpikrat zwischen Nitrobenzol und Wasser, die eine Fortsetzung früherer Untersuchungen[1] über die Aktivitätskoeffizienten starker Elektrolyte in Lösungen mittlerer Dielektrizitätskonstante bilden. Unter der Annahme vollständiger Dissoziation des Elektrolyten in Wasser und der Gültigkeit des *Debye-Hückel*schen Grenzgesetzes für den Aktivitätskoeffizienten in hinreichend verdünnten wäßrigen Lösungen kann man durch Verteilungsversuche die Aktivität des Elektrolyten in einem mit Wasser nicht mischbaren Lösungsmittel in solchen Fällen direkt und bequem bestimmen, wo andere Methoden, wie z. B. die Messung reversibler Ketten, versagen. Wegen der geringen gegenseitigen Löslichkeit von Wasser und Nitrobenzol können die makroskopischen Konstanten

* Herrn Prof. Dr. *A. Klemenc* zum 70. Geburtstag gewidmet.

** Fulmer Research Institute, Stoke Poges, Bucks, England.

*** Loba Chemie, Wien.

[1] *Ph. Groß* und *A. Goldstern*, Mh. Chem. **55**, 316 (1930). — *Ph. Groß*, Z. Elektrochem. **36**, 786 (1930). — *Ph. Groß*, *P. Kuzmany* und *M. Wald*, J. Amer. Chem. Soc. **59**, 2692 (1937).

der reinen Lösungsmittel als gültig angesehen werden. Die Bestimmung der Konzentration des Tetramethylammoniumpikrats in der wäßrigen Phase kann kolorimetrisch mit relativ großer Genauigkeit durchgeführt werden.

Experimentelles.

Materialien: Tetramethylammoniumpikrat wurde aus gereinigter Pikrinsäure und Tetramethylammoniumjodid in der früher[2] beschriebenen Weise hergestellt und gereinigt. Reinheitsprüfung erfolgte durch Messung der Absorption.

Nitrobenzol: Das reinste käufliche Nitrobenzol wurde mehrfach mit Natronlauge und Wasser geschüttelt und im Vak. fraktioniert destilliert. Die schließlich verwendete Fraktion ging unter 10 mm Hg bei 83,5° C über. Das so gereinigte Nitrobenzol hatte eine Eigenleitfähigkeit von weniger als $1{,}8 \times 10^{-8}$ rez. Ohm/cm. Für die wäßrigen Lösungen wurde doppelt destilliertes Leitfähigkeitswasser verwendet.

Analyse: Die Konzentration des Tetramethylammoniumpikrats in Wasser wurde kolorimetrisch auf photoelektrischem Wege bestimmt. Die hierzu verwendete Apparatur war eine vereinfachte Ausführungsform[3] der von *v. Halban* und *Ebert*[4] beschriebenen.

Ein Lichtstrahl wird durch ein um 45° dazu geneigtes Deckgläschen in 2 Zweige geteilt, von denen der eine, reflektierte, direkt auf eine Photozelle fällt, während der andere, vor dem Auftreffen auf eine zweite Photozelle, eine Vorrichtung, in der er meßbar geschwächt werden kann, und die Meßlösung passiert. Die Photoströme der Photozellen (Kaliumzellen mit Netzanoden der A. E. G.) waren gegeneinander geschaltet und mit der Nadel eines *Lindemann*-Elektrometers verbunden, die bei Gleichheit der Photoströme ungeladen blieb. Als Lichtquelle wurde eine *von Hippel*sche Quecksilberlampe verwendet. Zur Variation der Lichtintensität im Meßzweig wurde das Licht der Lampe auf eine Lochblende abgebildet und parallel gerichtet. Im parallelen Strahlengang befand sich eine quadratische Meßblende nach Art der im *Zeiß*schen Stufenphotometer verwendeten und die Meßküvette mit der Lösung. Die größte verwendete Öffnung der Blende betrug 10 mm, die kleinste 2 mm. Die Öffnung konnte auf 0,01 mm abgelesen und auf 0,0025 mm geschätzt werden. Die Lochblende wurde auf ein an der Vorderwand der Zelle aufgebrachtes, als Mattscheibe dienendes, Stückchen Ölpapier abgebildet. Aus dem Quecksilberbogen wurde die Linie 436 mμ durch Filter isoliert.

Da das Licht wegens des kontinuierlichen Untergrundes nicht vollkommen homogen war, ergab sich eine geringe scheinbare Abhängigkeit des Extinktionskoeffizienten von der Extinktion. Die Konzentration der Lösungen wurde deshalb nicht durch Absolutmessung der Extinktion, sondern durch Interpolation zwischen Lösungen bekannter Konzentration bestimmt. Durch ausgedehnte Vorversuche wurde festgestellt, daß der systematische Fehler der so bestimmten Konzentration nicht größer als etwa 0,2% war und daß

[2] *Ph. Groß, A. Jamöck* und *F. Patat*, Mh. Chem. **63**, 117 (1933).

[3] Die Apparatur wurde von Fräulein *Erna Hirschhorn* in einer Untersuchung über photoelektrische Kolorimeter, die sie auf Anregung des einen von uns 1932 bis 1934 ausführte, entwickelt. Wir wollen nicht verfehlen, ihr auch hier unseren Dank auszusprechen.

[4] *H. v. Halban* und *L. Ebert*, Z. physik. Chem. Abt. A **112**, 321 (1924).

die mittlere Abweichung einer Einzelmessung von der wahren Konzentration 0,6% betrug. In diesen Grenzen sind die Fehler der Bestimmung der Längen (10 und 50 mm) der Küvetten, die vollkommen aus Glas bestanden und gesondert geeicht wurden, bereits enthalten. Die Extinktion der wäßrigen Pikratlösungen, die von Verteilungsversuchen stammen, wird durch die Sättigung mit Nitrobenzol ganz geringfügig erhöht und eine dementsprechende Korrektur wurde angebracht. Im allgemeinen wurden vier bis sechs Bestimmungen der Konzentration vorgenommen.

Wegen der Eigenextinktion des Lösungsmittels mußte auf die direkte kolorimetrische Analyse der nitrobenzolischen Phase verzichtet werden. Die Konzentration des Pikrats in Nitrobenzol wurde deshalb aus der Konzentration der ursprünglich angewendeten wäßrigen Pikratlösung und der Konzentration im Verteilungsgleichgewicht berechnet.

Die verwendeten Meßkolben und Pipetten waren so sorgfältig geeicht, daß alle anderen Fehler kleiner waren als der Fehler der Analyse.

Gleichgewichtseinstellung: Zur Einstellung des Verteilungsgleichgewichtes wurden 25 oder 35 cm³ wäßrige Pikratlösung bekannter Konzentration in Schüttelkolben, wie sie früher[5] beschrieben wurden, mit 25 cm³ Nitrobenzol $2^1/_2$ Stdn. im Thermostaten geschüttelt, nachdem eigens angestellte Versuche gezeigt hatten, daß diese Zeit zur Einstellung des Verteilungsgleichgewichtes völlig hinreichte. Die Temperatur des Thermostaten war 20,00 ± 0,01° C.

Ergebnisse.

Die Ergebnisse der Versuche sind in Tabelle 1 angegeben.

Tabelle 1. Verteilungskoeffizient (K) von Tetramethylammoniumpikrat zwischen Wasser und Nitrobenzol bei 20° C.

$c_w 10^3$	$c_b 10^3$	$c_i 10^3$	$10\,K_1$	$10\,K_2$	$10\,K_3$
4,246	5,645	5,22	9,61	9,39	10,30
2,992	3,771	3,55	9,69	9,51	10,27
1,773	2,182	2,10	9,44	9,31	9,64
0,924	1,063	1,04	9,64	9,55	9,74
0,917	1,061	1,04	9,59	9,49	9,68
0,4677	0,5245	0,519	9,59	9,53	9,62
0,4616	0,5274	0,522	9,42	9,35	9,45
0,2393	0,2574	0,256	9,78	9,73	9,79
0,2389	0,2566	0,255	9,80	9,75	9,81
0,1774	0,1907	0,190	9,71	9,67	9,71
0,0966	0,1022	0,102	9,73	9,71	9,75
0,0563	0,0595	0,0594	9,69	9,66	9,68
0,0287	0,0290	0,0290	(9,85)	(10,04)	(10,05)
0,0288	0,0291	0,0291	(9,85)	(10,04)	(10,05)
		Mittelwert:	9,64	9,55	9,74
		$\sqrt{\Delta^2}$ =	0,11	0,15	0,17

[5] *Ph. Groß* und *K. Schwarz*, Mh. Chem. **55**, 287 (1930).

c_w = Konzentration in Wasser (mol/l), c_b = Konzentration in Nitrobenzol (mol/l), c_i = Ionenstärke in Nitrobenzol unter Annahme unvollständiger Dissoziation,

$$K_1 = \frac{c_w \gamma_w}{c_b \gamma_b}, \quad K_2 = \frac{c_w \gamma_w}{c_b \gamma_b'}, \quad K_3 = \frac{c_w \gamma_w}{c_i \gamma_i},$$

γ = Aktivitätskoeffizient, $\log \gamma_w = -0{,}505 \sqrt{c_w}$, $\log \gamma_b = -1{,}85 \sqrt{c_b}$,

$$\log \gamma_b' = -1{,}72 \sqrt{c_b}, \log \gamma_i = -1{,}72 \sqrt{c_i}.$$

Die Verteilungskoeffizienten $\frac{c_w}{c_b}$ (c_w, c_b = Konzentrationen in Wasser beziehungsweise Nitrobenzol) passen sich einem gemeinsamen Kurvenzug gut an, mit Ausnahme der Versuche bei der niedrigsten Konzentration ($c < 3 \cdot 10^{-5}$). Versuche, die Ursache dieser Unregelmäßigkeit zu finden, blieben erfolglos; da aber doch anzunehmen ist, daß sie auf einer bei der extremen Verdünnung auftretenden experimentellen Störung beruht, wurden die Experimente bei $c < 3 \cdot 10^{-5}$ bei der weiteren Diskussion nicht berücksichtigt.

Zur Bestimmung des Aktivitätskoeffizienten des Tetramethylammoniumpikrats unter Annahme praktisch vollständiger Dissoziation in Nitrobenzol trägt man am besten den Ausdruck $Y = \log \frac{c_w \gamma_w}{c_b}$, wobei γ_w den Aktivitätskoeffizient des einwertigen Elektrolyten in wäßriger Lösung, gegeben durch $\log \gamma_w = -0{,}505 \sqrt{c_w}$, bedeutet, gegen die Wurzel der Konzentration in nitrobenzolischer Lösung auf. Dabei zeigt es sich, daß sich die Meßpunkte gut durch die Gerade $Y = \log K_1 + 1{,}82 \sqrt{c_b}$ darstellen lassen. Die individuellen Werte von k_1 sind in der 4. Kolonne von Tabelle 1 angegeben und, wie man sieht, hinreichend konstant: $K_1 = 0{,}964 \pm 0{,}004$. Der Aktivitätskoeffizient des Pikrats in Nitrobenzol ist demnach gegeben durch $\log \gamma_b = -1{,}83 \sqrt{c_b}$.

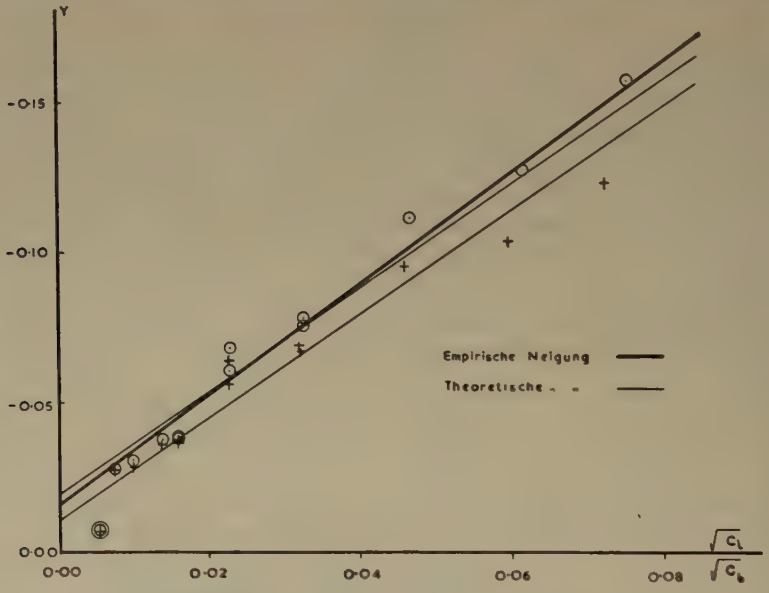
Die Ergebnisse stehen mit der *Debye-Hückel*schen Theorie insofern in Übereinstimmung, als der Logarithmus des Aktivitätskoeffizienten in hinreichend verdünnter Lösung proportional der Wurzel aus der Konzentration ist, aber die Proportionalitätskonstante ist numerisch um etwa 7% größer als der aus der *Debye*schen Theorie für Nitrobenzol bei 20° C berechnete Wert 1,72. Für die Dielektrizitätskonstante von Nitrobenzol nehmen wir hierbei in Übereinstimmung mit dem bei der Deutung von Leitfähigkeitsmessungen[6] angenommenen Wert von 34,5 bei 25° C den Wert 35,5 als bei 20° gültig an. (Man darf jedoch nicht übersehen, daß die Unsicherheit des Wertes der Dielektrizitätskonstante einer Unsicherheit von einigen Prozenten in der Proportionalitätskonstante für den Aktivitätskoeffizienten entspricht.)

Dieses Ergebnis stimmt mit früheren[1] Versuchen in Lösungsmitteln der kleineren Dielektrizitätskonstante 25,5 überein, in denen eine ent-

[6] *E. G. Taylor* und *C. A. Kraus*, J. Amer. Chem. Soc. **69**, 1732 (1947).

sprechend größere (30%) Abweichung von der theoretischen Grenzneigung gefunden wurde.

Auf den Umstand, daß teilweise Dissoziation und elektrostatische Wechselwirkung in Lösungen starker Elektrolyte, insbesondere in nichtwäßrigen Lösungsmitteln, auftreten können, wurde schon frühzeitig[7]



c_b = Salzkonzentration in Nitrobenzol (mol/l)

c_i = Ionenstärke in Nitrobenzol unter Annahme teilweiser Dissoziation.

$$\bigcirc : Y = \log \frac{c_w \gamma_w}{c_b} \text{ gegen } \sqrt{c_b}.$$

$$\cdot : Y = \log \frac{c_w \gamma_w}{c_i} \text{ gegen } \sqrt{c_i}.$$

c_w = Salzkonzentration (mol/l), γ_w = Aktivitätskoeffizient in Wasser.

Abb. 1.

hingewiesen und handliche Formeln für das Verdünnungsgesetz angegeben. Später sind eine Reihe von Versuchsergebnissen, insbesondere von Leitfähigkeitsmessungen, durch teilweise Dissoziation oder „Ionenassoziation" erklärt worden. Aus Leitfähigkeitsmessungen an Tetramethylammoniumpikrat in wasserfreiem Nitrobenzol wurde[6] auf eine nicht ganz vollständige Dissoziation des Elektrolyten geschlossen und eine Dissoziationskonstante von $4 \cdot 10^{-2}$ berechnet. Unsere Versuche sind mit der Annahme der Gültigkeit dieser Dissoziationskonstante und der theoretischen Neigung des Aktivitätskoeffizienten nicht unverträglich.

[7] *Ph. Groß* und *O. Halpern*, Physik. Z. **25**, 393 (1924); **26**, 636 (1925).

Durch Wahl einer geeigneten (größeren) Dissoziationskonstante kann natürlich eine bessere Übereinstimmung erzielt werden. [Bei Löslichkeitsversuchen an einwertigen Salzen in Methylalkohol ($\varepsilon = 32{,}3$, $t = 20°$ C) wurde im Konzentrationsbereich von $6 \cdot 10^{-4}$ bis $6 \cdot 10^{-3}$ mit einwertigen Zusatzsalzen eine mit dem Grenzgesetz innerhalb der Versuchsfehler übereinstimmende Neigung unter Annahme vollständiger Dissoziation gefunden[8].] Die unter den verschiedenen Annahmen bestehende Übereinstimmung unserer Versuche miteinander ist aus Abb. 1 und Tabelle 1 ersichtlich.

Es sei aber darauf hingewiesen, daß die früher in Lösungsmitteln der Dielektrizitätskonstante 25,5 gefundenen, im Vergleich mit der Theorie zu kleinen elektrostatischen Aktivitätskoeffizienten nicht auf unvollständige Dissoziation zurückgeführt werden können. Die Aktivitätskoeffizienten in diesen Lösungsmitteln waren ja unabhängig davon, ob sie aus der Löslichkeitsbeeinflussung vollkommen dissoziierter Elektrolyte oder der optischen Bestimmung der unvollständigen Dissoziation von Pikrinsäure, die mit ganz neuen Ergebnissen aus Leitfähigkeitsmessungen im Wesentlichen übereinstimmen[9], gewonnen wurden.

Die vorliegende Untersuchung wurde 1936/37 im I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien ausgeführt, die Ausdehnung auf Lösungsmittel niedrigerer Dielektrizitätskonstante war geplant, konnte aber nicht durchgeführt werden.

[8] *J. W. Williams*, J. Amer. Chem. Soc. **51**, 1112 (1929).
[9] *G. Kortüm* und *H. Wilski*, Z. physik. Chem. N. F. **2**, 270 (1954).

Über die Polymerisation des Phosphornitrilchlorids II*, **.

Von

F. Patat und **K. Frömbling.**

Aus dem Institut für Chemische Technologie der Technischen Hochschule München.

Mit 8 Abbildungen.

(Eingelangt am 17. August 1955.)

Die Polymerisation des Phosphornitrilchlorids in Substanz erweist sich als thermisch gestartete Radikalpolymerisation, die mit gleicher Geschwindigkeit und gleicher Temperaturabhängigkeit wie die durch Sauerstoff aktivierte Polymerisation in Lösung verläuft. Schon geringer Lösungsmittelzusatz bringt die thermische Polymerisation zum Erliegen. Ein Reaktionsschema mit Start-Kette-Abbruch wird diskutiert, das sowohl die Substanz- wie die Lösungspolymerisation wiedergibt. Der seinerzeit beschriebene Einfluß von Sauerstoff auf den Ablauf der Polymerisation erfährt dadurch eine wesentliche Korrektur.

Die Depolymerisation von polymerem Phosphornitrilchlorid wird von 350 bis 600° C verfolgt und als gegenläufige Reaktionsfolge zur Polymerisation gefunden. Für das aus Polymerisation und Depolymerisation resultierende Gleichgewicht werden Druck- und Temperaturabhängigkeit festgestellt.

Einleitung.

In einer von uns im Jahre 1951 veröffentlichten Arbeit[1] (I) wurde die Polymerisation des Phosphornitrilchlorids zum Gegenstand kinetischer Untersuchungen gemacht. Danach ist die Polymerisation des Phosphor-

* Herrn Prof. Dr. *A. Klemenc* zu seinem 70. Geburtstage gewidmet.

** Als I soll die Arbeit *Patat-Kollinsky*[1] „Über die Polymerisation des Phosphornitrilchlorids"[1] gelten, die im folgenden Text auch mit (I) bezeichnet wird. — Eine Literaturzusammenstellung „Phosphornitrilchlorid" findet sich in der Monographie von *L. F. Audrieth, R. Steinmann* und *A. O. F. Toy*, Chem. Rev. **32**, 109 (1943).

[1] *F. Patat* und *F. Kollinsky*, Makromol. Chem. **6**, 292 (1951).

nitrilchlorids (bei 300° C) eine Radikalkettenpolymerisation, die sich durch das Schema Start-Wachstum-Abbruch darstellen läßt. Sie verläuft in inerten Lösungsmitteln nach zweiter Ordnung. Die Aktivierungsenergie wurde zu 40 kcal bestimmt, die Bruttogeschwindigkeitskonstante für die Polymerisation in Tetra betrug $k = 4 \cdot 10^{14} \cdot 10^{-\frac{40000}{2{,}3\,RT}}$. Der Sauerstoff ist zur Polymerisation notwendig. Die Molekulargewichte der löslichen Teile der Lösungsmittelpolymerisate betrugen bis 130000 entsprechend einem Polymerisationsgrad von 370, bezogen auf trimeres Phosphornitrilchlorid. Für die Substanzpolymerisation waren die Ergebnisse nicht ganz so eindeutig. Der Polymerisationsverlauf ergab eine scheinbare dritte Ordnung, die aber auf ein frühzeitiges Versiegen der Reaktion zurückzuführen war. Der Polymerisationsgrad der geringen löslichen Anteile der Substanzpolymerisate betrug nur zirka $^1/_{50}$ des Polymerisationsgrades der Lösungspolymerisate.

Schmitz-Dumont[2] zeigte, daß trimeres, aber auch tetrameres und hochpolymeres Phosphornitrilchlorid bei 600° C und geringem Druck in homogener Gasreaktion ein Gemisch der niederpolymeren Homologen ergeben. Als Erklärung nimmt er ein Gleichgewicht an, das mit steigendem Druck und sinkender Temperatur die hochpolymere Seite begünstigt.

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich vornehmlich mit der Substanzpolymerisation, um den Anschluß an die Lösungspolymerisation herzustellen und eine Verbindung zu der Gleichgewichts-Hochtemperaturpolymerisation zu finden.

Experimenteller Teil.

1. Darstellung des Ausgangsmaterials.

Das trimere Phosphornitrilchlorid wurde nach dem von *Schenck* und *Römer*[3] angegebenen und nach (I) modifizierten Verfahren hergestellt. Schmp. 114° (korr.).

Als inertes Lösungsmittel für Lösungspolymerisationen diente die bei 76,7° konstant siedende Mittelfraktion von Tetrachlorkohlenstoff p. a. der Fa. Merck. Brechungsindex $n_{20} = 1{,}4608$ (Literatur: $n_{20} = 1{,}4607$).

2. Versuchsdurchführung.

a) Polymerisationsanordnung: Das Phosphornitrilchlorid wurde in abgeschmolzenen Ampullen aus Jenaer Geräteglas, in einigen Fällen aus Supremax- und Quarzglas, polymerisiert. Ihr Volumen betrug zirka 12 ml. Die Ampullen wurden in verschraubten Druckrohren aus Stahl in den Polymerisationsofen eingeführt. Als Polymerisationsofen diente ein elektrisch geheizter, gut isolierter Aluminiumblock, der zur Aufnahme der Druckrohre mit sieben Bohrungen versehen war, sowie mit zwei kleineren für Thermometer

[2] *O. Schmitz-Dumont*, Z. Elektrochem. **45**, 651 (1939).

[3] *R. Schenck* und *G. Römer*, Ber. dtsch. chem. Ges. **57**, 1343 (1924).

und Thermoelement. Die Beheizung wurde über eine Thermoelement-Reglerkombination gesteuert, die es erlaubte, die gewünschte Temperatur auf $\pm$ 2° C einzustellen.

b) Füllung der Ampullen: Das trimere Phosphornitrilchlorid wurde bei Temperaturen dicht unterhalb seines Schmelzpunktes mit Hilfe der in Abb. 1 wiedergegebenen Apparatur in die vorher mit rauchender Salpetersäure gereinigten und im Hochvak. ausgeheizten Ampullen einsublimiert. Durch Vertauschen des mit flüssiger Luft gefüllten Dewargefäßes von der Lösungsmittelvorratsampulle zur Polymerisationsampulle wurde gegebenenfalls der Tetrachlorkohlenstoff in diese eindestilliert, mit Reinststickstoff mehrfach gespült und im Hochvak. abgeschmolzen.

Der zum Spülen der Ampullen verwendete Reinststickstoff war im Kupferturm von Sauerstoff und mit Phosphorpentoxyd von Feuchtigkeit befreit worden[4]. Sauerstoffgehaltsbestimmungen ergaben maximal $6 \cdot 10^{-4}$ Vol.-% O_2.

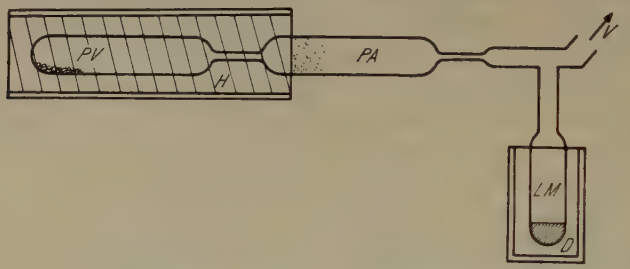


Abb. 1. Füllapparatur für Polymerisationsampullen. *PA* Polymerisationsampulle, *PV* Phosphornitrilchlorid-Vorrat, *LM* Lösungsmittelvorrat, *H* Heizrohr, *D* Dewar, *V* Vakuum- und Stickstoffanschluß.

c) Polymerisationsbedingungen und Umsatzbestimmungen: Die Polymerisationsampullen wurden mit 2 g trimerem Phosphornitrilchlorid beschickt und in den auf die gewünschte Temperatur vorgeheizten Ofen gesteckt. Als Zeit 0 wurde der Zeitpunkt angesetzt, bei dem der Ofen nach vorübergehendem Temperaturabfall die eingestellte Temperatur wieder erreichte. Die Ampullen wurden nach der Entnahme aus dem Ofen abgeschreckt.

Die Umsatzbestimmungen wurden durch extraktive Abtrennung des nicht umgesetzten Trimeren zusammen mit den gebildeten niedermolekularen Phosphornitrilchloriden vom Hochpolymeren vorgenommen. Es wurde zweimal mit der 30fachen Menge Lösungsmittel (300°-Reihe Tetra, 270- und 250°-Reihe Äther, da bei diesen Tetra schon merkbare Mengen an Polymerem löste) 12 Stdn. ausgezogen. Die Monomerlösungen wurden abdekantiert, eingedampft und ausgewogen, die Auswaagen nach Erwärmen im Vak. auf Gewichtskonstanz überprüft.

d) Molekulargewichtsbestimmungen: Für die Berechnung des Molekulargewichtes wurde die in (I) ermittelte Beziehung „Grenzviskositätszahl-Molekulargewicht" herangezogen, die durch vergleichende viskosimetrische und osmotische Messungen an Lösungen von Fraktionen in Toluol im Molekulargewichtsbereich 10 — 130000 zu $[\eta] = 0{,}165 \cdot 10^{-4} \cdot M^{0{,}69}$ gewonnen war. Es wurden Grenzviskositätszahlen durch Messungen mit dem *Ubbelohde-*

[4] *R. Fricke*, zit. bei *F. R. Meyer* und *G. Ronge*, Angew. Chem. **52**, 637 (1939).

Viskosimeter mit variablem Fremddruck ermittelt. Für die Grenzwertbildungen wurden bei vier verschiedenen Konzentrationen die Durchflußzeiten für vier Drucke aus je drei Einzelmessungen herangezogen. Die Konzentrationen wurden durch Eindampfen der Lösungen bestimmt. Die Durchflußzeiten lagen zwischen 35 und 350 Sek., Korrekturen wurden nicht angebracht. Da aber keine zuverlässigen Bestimmungen in Toluol möglich waren und die erhaltenen Viskositätszahlen außerhalb des Bereiches lagen, für den die Beziehung hergeleitet war, gelten die hier angegebenen Molekulargewichte nur als Schätzwerte.

e) Depolymerisationsanordnung und Umsatzbestimmung: Für die Depolymerisationsversuche unter Luftausschluß wurde das Polymere in einer kleinen, an einem Ende dünnwandigen Glasampulle hergestellt, die zur Depolymerisation in ein 80 cm langes Rohr gesteckt wurde. Das Rohr führte auf der einen Seite über zwei Schliffhähne zur Hochvakuumleitung und zur Reinststickstoffleitung, auf der anderen Seite wurde es abgeschmolzen.

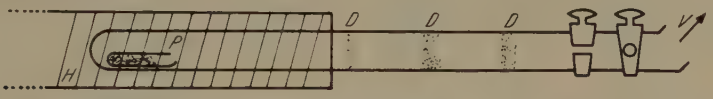


Abb. 2. Depolymerisationsanordnung. *D* Depolymerisatringe, *P* Polymerampulle, *H* Heizrohr, *V* Vakuum- und Stickstoffanschluß.

Die Anordnung wurde evakuiert, mit Stickstoff gespült und die Ampulle mit Hilfe des ersten Schliffhahnes an der verdünnten Stelle geöffnet. Über das lange Rohr wurde ein auf die gewünschte Temperatur vorgeheizter elektrischer Ofen so übergezogen, daß er 20 cm vor den Schliffhähnen endete. Er wurde nach vorbestimmten Zeiten jeweils entfernt und nach dem Abkühlen des Rohres wieder übergeschoben, doch wurde jedesmal die Entfernung zu den Hähnen um 20 cm vergrößert. Auf diese Weise entstanden in dem Glasrohr mehrere getrennte Depolymerisatringe, die die Umsatzbestimmungen für mehrere aufeinanderfolgende Zeiten gestatteten. Die Anordnung stand während des ganzen Versuchs unter einem Druck von 2 mm Hg (Reinststickstoff), damit die einzelnen Ringe nicht zu weit auseinandergezogen erhalten wurden (Abb. 2).

3. Versuchsergebnisse.

a) Sauerstoffeinfluß auf die Substanzpolymerisation.

Im Verlauf der zunächst unternommenen zahlreichen Polymerisationsversuche, die darauf abzielten, stets farblose Polymerisate zu erhalten, zeigte es sich, daß auch unter Sauerstoffausschluß bei hinreichender Sauberkeit des Trimeren Polymerisation eintrat[5]. Bei den Reihenversuchen wurde unter Sauerstoffausschluß gearbeitet. Die so hergestellten Substanzpolymerisate wiesen gegenüber denen, die mit Sauerstoff polymerisiert wurden, erheblich bessere Löslichkeitseigenschaften auf.

[5] Im Gegensatz zu früheren Versuchen (I).

b) Verhalten der Polymerisate gegenüber Lösungsmitteln.

Als relativ beste Lösungsmittel wurden festgestellt: Schwefelkohlenstoff, Chloroform und mit abnehmendem Lösungsvermögen Äthylbromid, Methylenchlorid, Brombenzol, Benzol, Xylol, Toluol.

Ein abweichendes Verhalten zeigten Dimethylformamid und Cyclohexanon. Dimethylformamid setzte sich mit Phosphornitrilchlorid jeden Polymerisationsgrades um, so daß mit Wasser verdünnt werden und das Halogen *quantitativ* mit Silbernitrat aus stark salpetersaurer Lösung gefällt werden konnte. Auch Cyclohexanon löste Phosphornitrilchlorid unter Zersetzung auf.

Tabelle 1.

Versuch	Polymerisationstemperatur ° C	Konzentration in %	Lösliches in % vom Umsatz
A*	270	15	54
B*	300	15	34,3
D*	300	30	31,5
C*	330	15	26,3
S	300	100	29,1
T	200	100	100

* Nach (I).

Die Löslichkeit der Polymerisate ist in erster Linie von ihrer Herstellungstemperatur abhängig. Bei 200° C hergestellte Polymerisate sind in Chloroform innerhalb eines Tages löslich, bei 330° zu drei Viertel nur mehr quellbar. Die Polymerisationsdauer bei gegebener Temperatur und die Konzentration spielt eine untergeordnete Rolle, wie die Tabelle 1 zeigt.

Abweichend davon verhält sich das Substanzpolymerisat, das unter Sauerstoffzusatz gewonnen wird. Hier nimmt die Löslichkeit, wie in (I)

Tabelle 2.
Einwaage je 2 g.

Temperatur ° C	Polymerisationsdauer Stdn.	Umsatz U		$\frac{100}{100-U}$
		g	%	
300	0,25	0,042	0,2	1,02
	0,5	1,171	58,5	2,41
	0,75	1,491	74,6	3,94
	1,0	1,535	76,8	4,32
	1,25	1,566	78,3	4,61
270	0,5	0,353	17,7	1,216
	1,0	0,856	42,8	1,748
	1,5	1,056	52,8	2,120
	2,0	1,178	58,9	2,433
250	1,0	0,195	9,8	1,087
	2,0	0,430	21,5	1,275
	3,0	0,562	28,1	1,392

gezeigt wurde, mit steigendem Polymerisationsumsatz stark ab, ein Befund, den wir bestätigen konnten.

c) Substanzpolymerisation.

Die Auswertung der Umsatzbestimmungen für die Polymerisationsreaktion bei verschiedener Polymerisationsdauer und Temperatur ist in der Tabelle 2 und den Abb. 3 bis 5 vorgenommen.

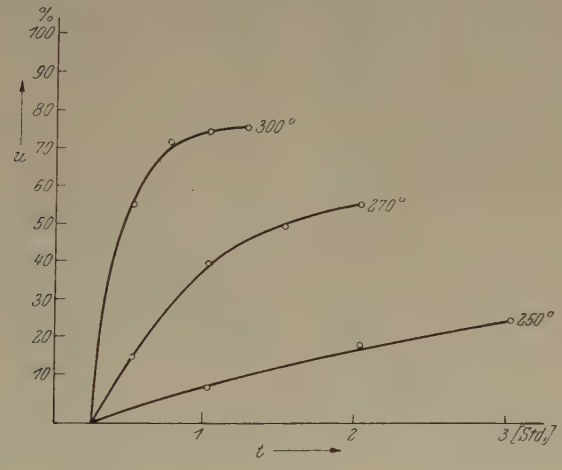


Abb. 3.

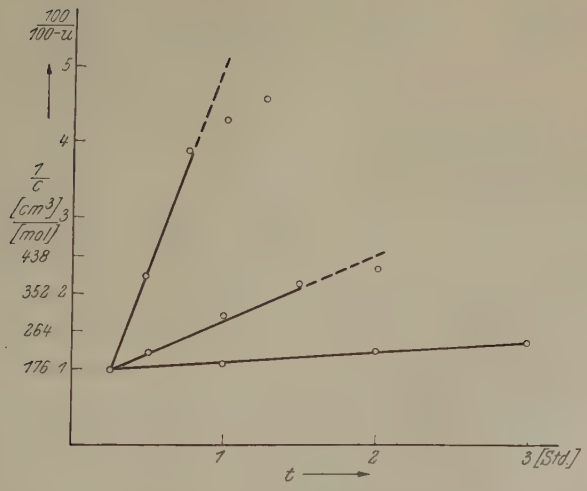


Abb. 4.

Abb. 3 und 4. Umsatz-Zeitkurven der Substanzpolymerisation von Phosphornitrilchlorid.

Setzt man als Anfangskonzentration $c_0 = 100$, ist die jeweilige Konzentration $c = 100 - U$ (U = Umsatz in %). Bei der Auftragung von $\frac{100}{100-U}$ gegen die Zeit t in Abb. 4 erhält man für die drei Temperaturen Geraden, von denen erst bei größeren Umsätzen Abweichungen auftreten. Die Substanzpolymerisation verläuft somit nach zweiter Ordnung.

Um der Abb. 4 die Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion im absoluten Maßsystem entnehmen zu können, ist die Ordinate mit einer entsprechenden Eichung versehen. Man erhält für

300° C: $k_{br} = 0{,}27$ ($\mathrm{ml \cdot mol^{-1} \cdot sec^{-1}}$),
270° C: $k_{br} = 0{,}045$ („),
250° C: $k_{br} = 0{,}0075$ („).

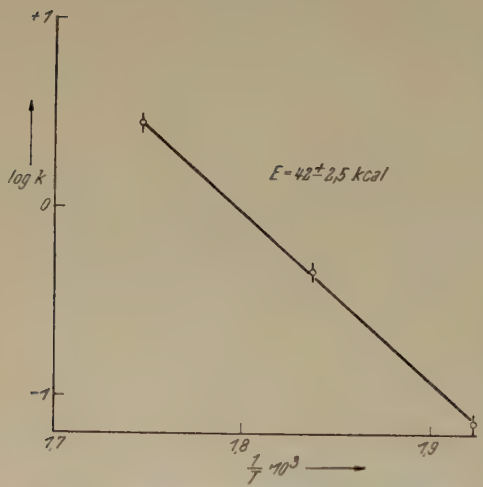


Abb. 5. Temperaturabhängigkeit der Substanzpolymerisation von Phosphornitrilchlorid.

Aus der Auftragung $\log k$ gegen $1/T$ in Abb. 5 erhält man die Aktivierungsenergie der Polymerisationsreaktion zu $E_{\mathrm{Pol}} = 42 \pm 2{,}5$ kcal.

d) Molekulargewichte der Blockpolymerisate.

Die Ergebnisse der Viskositätsmessungen sind in der Tabelle 3 zusammengefaßt. Eine direkte Lösung der Polymerisate in Toluol war nicht zu erzielen. Es wurden unfraktionierte Lösungen in Chloroform verwendet. Um einen vergleichsweisen Wert für die Größe der Grenzviskositätszahl einmal gelöst in Toluol und dann in Chloroform zu erhalten, und um zu zeigen, daß die Grenzviskositätszahlen in der gleichen Größenordnung liegen, wurde eine konzentrierte Chloroformlösung 2mal mit der 5fachen Menge Toluol versetzt und jedesmal auf das Ausgangsvolumen wieder eingeengt, um so das Chloroform weitgehend durch Toluol zu verdrängen. Dieser Versuch wurde mit T bezeichnet. Es bleibt allerdings fraglich, ob das angewandte Verfahren zum Umsolvatisieren des Polymeren ausreicht und wie weit die Molekulargewichtsverteilung der gelösten Anteile ähnlich ist. Die Messungen lassen darum nur die Aussage zu, daß die erhaltenen Blockpolymerisate sehr hoch-

polymer sind mit einem geschätzten Molekulargewicht von 10^6 entsprechend einem Polymerisationsgrad von 2500 bis 3000.

Produkt I polymerisiert bei 300° C, 16 Stdn.,
Produkt II polymerisiert bei 300° C, 4 Stdn.

Tabelle 3. Molekulargewichte der Blockpolymerisate.

Produkt	Konz. c (g/l)	η_{sp}	$\frac{\eta_{sp}}{c}$	$[\eta]$	$\overline{M}$
I	2,64	1,94	0,73		
	1,58	0,94	0,59	0,395	$2{,}3 \cdot 10^6$
	0,944	0,53	0,56		
	0,378	0,17	0,45		
I T	1,83	0,79	0,43		
	1,11	0,43	0,38	0,28	$1{,}4 \cdot 10^6$
	0,444	0,14	0,32		
	0,267	0,07	0,27		
II	8,33	3,38	0,41		
	3,33	0,92	0,28	0,20	$0{,}87 \cdot 10^6$
	2,00	0,51	0,26		
	1,33	0,30	0,23		

In Abb. 6, die die Beziehung Grenzviskositätszahl-Molekulargewicht wiedergibt, sind die Blockpolymerisate dieser Arbeit (ohne Sauerstoff)

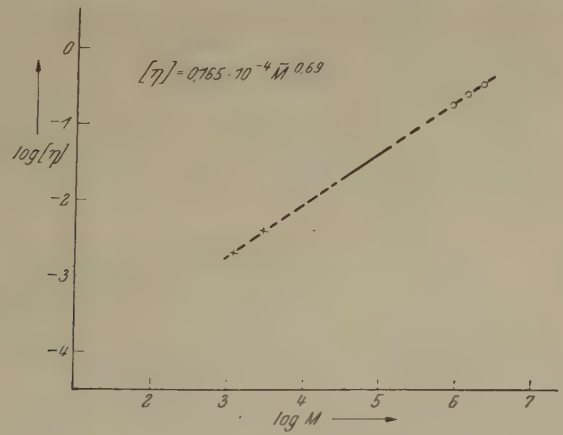


Abb. 6. Viskositäts-Molekulargewichtsbeziehung für Phosphornitrilchloridpolymere.

als Kreise eingezeichnet; der Bereich der Lösungspolymerisate, für die die Beziehung abgeleitet wurde (I), ist ausgezogen, die Blockpolymerisate der gleichen Arbeit (mit Sauerstoff) sind als Kreuze eingefügt.

e) Lösungsmittelpolymerisation mit steigender Monomerkonzentration.

Der Übergang von der Lösungs- zur Substanzpolymerisation ist im Hinblick auf das unterschiedliche Verhalten gegenüber Sauerstoff interessant. Die in Tabelle 4 aufgenommenen Polymerisationen in Lösung mit steigender Konzentration an Phosphornitrilchlorid wurden wie die Substanzpolymerisationen unter Sauerstoffausschluß durchgeführt.

Tabelle 4.

Versuch	Gewichts-%	Temperatur °C	Zeit	Umsatz % gefunden	Umsatz % berechnet
1	10,3	270	12 Stdn.	0	73,9
2	10,1	270	5 Tage	23,7	95,1
3	50	270	12 Stdn.	0	83,3
4	40	300	4 „	0	85,9
5	50	300	4 „	0	88,6
6	60	300	4 „	0	90,6
7	70	300	4 „	0	91,9
8	80	300	4 „	0	93,0
9	85	300	4 „	0	93,5
10	90	300	4 „	18	93,8
11	95	300	4 „	23	94,2
12	100	300	4 „	93,3	95,7
13	80	330	4 „	4	94,1
14	80	330	24 „	16	99,0

Man entnimmt der Tabelle 4, daß die Geschwindigkeit der Lösungspolymerisation bei Sauerstoffausschluß (Umsatz gefunden) um Größenordnungen gegenüber vergleichbaren Werten bei Anwesenheit von Sauerstoff zurückbleibt (Umsatz berechnet) und erst bei hohen Monomerkonzentrationen zu beträchtlicheren Umsätzen führt. Bei Versuchen ohne Umsatz ließ sich das Ausgangsmaterial *unverändert* mit *sauberem Schmelzpunkt* zurückgewinnen.

f) Depolymerisationen, Umsatzbestimmungen.

Die Depolymerisation des polymeren Phosphornitrilchlorids verläuft oberhalb 350° C im Vakuum bei Feuchtigkeitsausschluß rückstandslos, auch wenn die Polymerisate unter Sauerstoff hergestellt worden waren. Man erhält in jedem Falle ein Gemisch der niederen Homologen. Das Depolymerisat besteht zu zirka zwei Dritteln aus Trimerem und Tetramerem und zu zirka einem Drittel Penta- bis Heptamerem.

Die Umsatzkurven der Depolymerisation sind für verschiedene Temperaturen in Tabelle 5 und Abb. 7 wiedergegeben.

Die Depolymerisationsgeschwindigkeiten erweisen sich als abhängig von der Diffusion an die Oberfläche und damit von der jeweiligen Ober-

fläche des Polymeren. Diese wurde bei den Versuchen K, L und M gegenüber H und I dadurch vergrößert, daß die Polymerisationsampullen mit Glaswolle gefüllt und während der Polymerisation gedreht wurden. Dennoch gelang es nicht, die Oberfläche hinreichend groß zu machen

Tabelle 5.
Depolymerisation in %.

Zeit (Stdn.)	H 405° C	I 430° C	K 425° C	L 395° C	M 366° C
0,25			26,4		
0,5			42,1	30,9	18,7
0,75			51,0		
1	21,5	24,6	58,6	55,5	32,7
1,5			75,0		
2	34,3	42,7	90,3	95,8	55,7
2,5			98,5	99,0	66,6
3	45,8	58,7			75,1
4	57,5	71,6			91,6
5		83,7			
6	77,1	95,7			

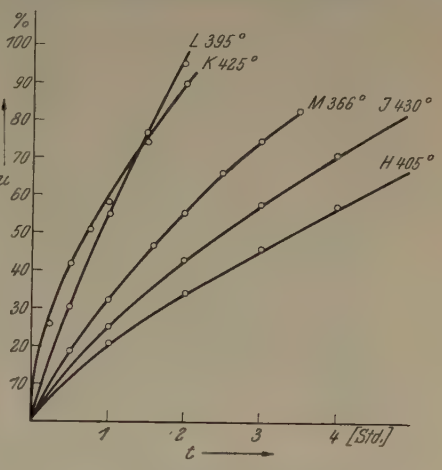


Abb. 7. Umsatz-Zeitkurven der Depolymerisation von polymerem Phosphornitrilchlorid.

und die Diffusion auch für die späteren Reaktionsphasen als geschwindigkeitsbestimmenden Faktor auszuschalten, was sich aus der Kreuzung der 395°- und 425°-Kurven bei höherem Umsatz erkennen läßt.

Will man trotz dieser Mängel eine Aktivierungsenergie der Depolymerisation bestimmen, so eignen sich dazu am ehesten die ersten Punkte der Reihen K, L, M, wo bei übereinstimmenden Reaktionsbedingungen größte Oberflächen vorhanden waren. Unter Annahme eines linearen Kurvenverlaufes, eine Vereinfachung, die bei kleinen Umsätzen noch keine zu großen Fehler ergibt, erhält man bei Auftragung von $\log k$ gegen $1/T$ die Gerade der Abb. 8, aus deren Steigung die Aktivierungsenergie zu $E_{\mathrm{Dep}} = 14{,}4$ kcal ermittelt wird.

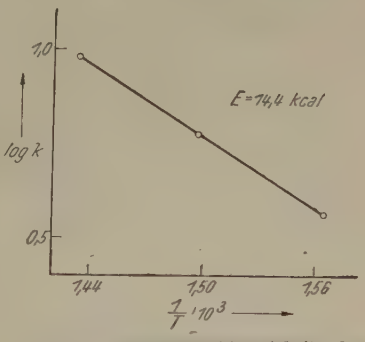


Abb. 8. Temperaturabhängigkeit der Depolymerisation von polymerem Phosphornitrilchlorid.

g) Hochtemperatur-, Tieftemperaturpolymerisation.

Zur Nacharbeitung des Versuches von *Schmitz-Dumont*[2] wurde in der üblichen Weise eine Supremaxglasampulle mit 0,2 g trimerem

Phosphornitrilchlorid beschickt und unter Hochvak. abgeschmolzen. Diese Ampulle wurde 2 Stdn. auf 600° C erhitzt, ohne daß Bildung von Hochpolymerem beobachtet wurde. Beim Abkühlen kondensierte zuerst eine Flüssigkeit, die später teilweise fest und kristallin wurde und aus einem Gemisch der niedermolekularen Phosphornitrilchloride bestand.

Wurde nun diese Ampulle anschließend auf 300° C erhitzt, so erhielt man neben sehr wenig kristalliner niederpolymerer Substanz glasklaren hochpolymeren Phosphornitrilchloridkautschuk, den man auch erhielt, wenn das Trimere unter gleichen Bedingungen direkt auf 300° C erhitzt wurde. Bei 600° C ergibt das Hochpolymere wieder das niedermolekulare Gemisch. Diese Umwandlungen konnten beliebig oft wiederholt werden. Nach dem Gasgesetz ohne Korrektur berechnet, betrugen die Drucke in der Ampulle bei 300° C 2 Atm. und bei 600° C 3 Atm.

Wurden Ampullen gleichen Volumens mit größeren Einwaagen beschickt, erhielt man sowohl bei 600° C als auch bei 300° C das hochpolymere Phosphornitrilchlorid.

Diskussion der Versuchsergebnisse.

1. Die experimentellen Ergebnisse.

Die durch die geschilderten Versuche gesicherte Polymerisation in Substanz ohne Sauerstoff erfordert einen anderen Reaktionsablauf der Polymerisation als in (I) für die Lösungsmittelpolymerisation mit Sauerstoff diskutiert wurde. Es sei denn, daß man die Annahme macht, daß die beiden Polymerisationsabläufe prinzipiell verschieden vonstatten gehen, was in Hinsicht auf die gefundenen gleichen Polymerisationsgeschwindigkeiten höchst unwahrscheinlich und so gut wie ausgeschlossen ist.

Zunächst seien die in (I) und dieser Arbeit gemachten Befunde nochmals summarisch wiedergegeben:

a) Die Geschwindigkeiten der Polymerisation in Substanz ohne Sauerstoff und in Lösungsmittel mit Sauerstoff sind bei gleichen Temperaturen praktisch gleich. Der Zusatz von Lösungsmittel bei der Substanzpolymerisation ohne Sauerstoff bringt die Polymerisation rasch zum Erliegen.

b) Bei der Lösungsmittelpolymerisation ohne Sauerstoff unterbleibt innerhalb normaler Zeiten jede Reaktion. Das Ausgangsprodukt wird schmelzpunktrein zurückgewonnen.

c) Im Gegensatz dazu werden bei allen Depolymerisationsversuchen neben dem Trimeren in vergleichbaren Mengen auch höhere Ringe (Tetra- bis Heptameres) gefunden. Sämtliche Polymerisate — auch die unter Sauerstoff hergestellten — lassen sich restlos zu den niedrigmolekularen ringförmigen Phosphornitrilchloriden depolymerisieren.

d) Für alle Polymerisationsabläufe wird die 2. Ordnung gefunden.

e) Bei allen Polymerisationsabläufen ist der unlösliche Anteil in erster Linie durch die Polymerisationstemperatur und nicht die Konzentration und Polymerisationsdauer bestimmt[6].

f) Die Molekulargewichte liegen bei Substanzpolymerisationen ohne Sauerstoff in der Größenordnung von 10^6, Lösungsmittelpolymerisate weisen mit sinkender Konzentration Molekulargewichte von 10^5 bis 10^4 auf.

2. Kinetik der Polymerisation.

Start: Die geschilderten experimentellen Ergebnisse schließen eine Beteiligung von Sauerstoff bei der Startreaktion, wie in (I) angenommen wurde, aus. Die Polymerisationsanregung in Substanz muß rein thermisch sein. Die Startreaktion wird als Ringsprengung vorgeschlagen. Für ihren monomolekularen Verlauf spricht die Tatsache, daß in Lösungen ohne Sauerstoff (unter welchen Verhältnissen keine Polymerisation eintritt) schmelzpunktsreines Ausgangsprodukt zurückgewonnen wird, während ein bimolekularer Start unter diesen Bedingungen hexameres Produkt erwarten läßt, das sich nach Depolymerisationsversuchen leicht bildet.

Wachstum: Die in der Startreaktion aufgebrochenen Trimeren werden in der Wachstumsreaktion bimolekular zum Hochpolymeren reagieren.

Abbruch: Da die Polymerisation in allen Fällen nach 2. Ordnung verläuft, muß bei monomolekularem Start der Abbruch gleichfalls monomolekular sein.

Aus diesen Überlegungen ergibt sich folgendes kinetisches Schema:

1. Start $(M) \rightarrow (M^*)$; $-\frac{dc}{dt} = k_s\,(M)$.
2. Wachstum $(M^*_{n-1}) + (M) \rightarrow (M_n{}^*)$; $-\frac{dc}{dt} = k_w\,(M)\,(M^*)$.
3. Abruch $(M_n)^* \rightarrow (M_n)$; $-\frac{dc}{dt} = k_a\,(M_n{}^*)$.

Man erhält für die Reaktionsgeschwindigkeit:

a) $v_{br} = v_w = k_w\,(M)\,(M^*)$.

Im quasistationären Zustand ist $v_{\text{Start}} = v_{\text{Abbruch}}$.

b) $k_s\,(M) = k_a\,(M^*)$; $(M^*) = \frac{k_s}{k_a}\,(M)$.

b in a ergibt

c) $v_{br} = \frac{k_w \cdot k_s}{k_a}\,(M)^2$.

[6] Für die Polymerisation in Substanz unter Sauerstoffzusatz gilt dieser Befund nicht. Hier tritt offensichtlich in einer sekundären Reaktion eine zusätzliche Vernetzung ein, deren Ausmaß im Gegensatz zur Polymerisation unter Sauerstoffausschluß stark konzentrationsabhängig ist und nicht weiter berücksichtigt werden soll.

Die so erhaltene Beziehung bringt zum Ausdruck, daß die Bruttogeschwindigkeit, wie experimentell gefunden (I), allein von der Monomerkonzentration bestimmt wird.

3. Einfluß des Lösungsmittels (Tetra) und von Sauerstoff.

Der Zusatz von Lösungsmittel zur sauerstofffreien Substanzpolymerisation verhindert in niedrigen Prozentsätzen bereits jegliche Reaktion. Diese Reaktionshemmung wird aufgehoben, wenn Sauerstoff zugesetzt wird, wobei die Sauerstoffwirkung in weiten Grenzen unabhängig von seiner Menge ist. Man wird also annehmen können, daß das Lösungsmittel geeignet ist, das aufgebrochene Trimere zu desaktivieren und der Sauerstoff diese desaktivierende Wirkung des Lösungsmittels seinerseits aufhebt. Da sich bei der Desaktivierung durch das Lösungsmittel eine, wenn auch geringe Temperaturabhängigkeit zeigt, bei der Reaktivierung durch Sauerstoff dagegen nicht, wird letztere wesentlich vollständiger verlaufen. Da es sich ferner bei Desaktivierung und Reaktivierung um wenige aktive Moleküle handelt, ist der große Einfluß geringer Mengen von Lösungsmittel einerseits und Sauerstoff anderseits und deren konstante Wirkung in weiten Konzentrationsbereichen verständlich.

4. Polymerisationsgrad.

Die kinetische Kettenlänge, die dem Polymerisationsgrad gleichzusetzen ist, wenn eine eventuelle Übertragung außer Ansatz bleibt, ergibt sich zu:

$$\nu = P = \frac{\text{Bruttogeschwindigkeit}}{\text{Startgeschwindigkeit}} = \frac{\text{Kettenwachstum}}{\text{Kettenabbruch}} = \frac{k_w}{k_a}\,(M).$$

Die Proportionalität des Polymerisationsgrades mit der Konzentration kommt einigermaßen bei Lösungspolymerisaten aus niedrigen Konzentrationen in der Tabelle 5 der Arbeit (I) zum Ausdruck, der wir folgende Molekulargewichte der vergleichbaren Fraktionen II entnehmen (Fehlerbreite zirka $\pm 15\%$):

Bez.	Konz.	$\bar{M}$	K'
E	5%	45600	26
F	10%	108000	31
B	15%	123000	24
D	30%	131800	(13)

Die K'-Werte der Gleichung $P = K'\,(M)$ ergeben ein arithmetisches Mittel von 27. Mit diesem Mittelwert folgt für die sauerstofffreie Substanzpolymerisation ein Molekulargewicht um 950000, was sich mit dem ermittelten größenordnungsmäßig deckt.

Diese Abschätzung der Abhängigkeit des mittleren Polymerisationsgrades von der Monomerkonzentration bestätigt weiters die Entscheidung der Molekularität von Start und Abbruch, die vorne als monomolekular begründet wurde.

Zu diskutieren wäre noch eine eventuelle Übertragungsreaktion durch Monomeres oder durch Lösungsmittel. Man könnte versucht sein, das geringe Molekulargewicht des Versuches D durch eine Übertragung durch das Monomere zu deuten, wogegen aber das hohe Molekulargewicht der Substanzpolymerisate eindeutig spricht. Eine Übertragung durch das Lösungsmittel ist nach dem geschilderten Desaktivierungs- und Reaktivierungsmechanismus und deren Abhängigkeiten kaum konstruierbar.

5. Lösliches/unlösliches Polymerisat und Sauerstoffeinfluß darauf.

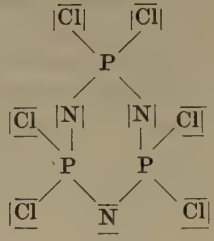
In (I) wurde der nichtlösliche Anteil der Polymeren nicht weiter berücksichtigt und seine Bildung nicht näher verfolgt. Die Tatsache, daß sich aus der Charakterisierung des löslichen Anteiles brauchbare Gesetzmäßigkeiten ergeben, wurde als Rechtfertigung dieser Vernachlässigung angesehen. Die in dieser Arbeit durchgeführten Polymerisationsversuche zeigten nun überraschend, daß das Verhältnis von löslichem zu unlöslichem Polymerisatanteil bei der Substanzpolymerisation ohne Sauerstoff und Lösungspolymerisation mit Sauerstoff bei gegebener Temperatur konstant und unabhängig von den Reaktionsbedingungen ist. Das bedeutet, daß der unlösliche Anteil nicht ein Teil des löslichen ist, mit anderen Worten, der unlösliche und lösliche Anteil nicht die Polymerverteilung charakterisiert. Vielmehr wird man aus dem experimentellen Ergebnis folgern, daß der unlösliche Anteil aus dem löslichen Polymeren in einer Folgereaktion gebildet wird. Dafür spricht auch die Temperaturabhängigkeit des Verhältnisses der beiden Anteile, die zeigt, daß die für die Bildung des unlöslichen Anteiles maßgebende Aktivierung in der Größenordnung der Polymerisation liegt und damit wohl am einfachsten durch eine Vernetzungsreaktion der Polymeren untereinander zu deuten ist. Diese Vernetzungsreaktion ist bei Substanzpolymerisation unter Sauerstoff beschleunigt und führt, wie in (I) und durch ergänzende Versuche gefunden wurde, zu weitgehend unlöslichen Polymerisaten. Diese zusätzliche sauerstoffkatalysierte Vernetzung erfolgt aber langsamer als die geschilderte Vernetzung der Hochpolymeren untereinander, was daraus zu entnehmen ist, daß sie sich bei den Lösungspolymerisaten nur mehr bei hohen Umsätzen andeutet.

Der Sauerstoff wird dabei praktisch nicht verbraucht und sicher nicht stöchiometrisch eingebaut, da auch unlösliche Polymerisate glasklar bleiben und rückstandslos depolymerisiert werden können.

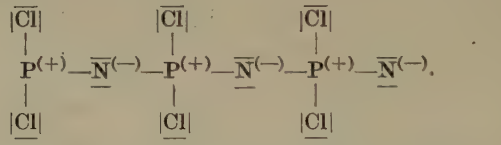
6. Molekulare Einzelheiten des Polymerisationsablaufes.

Der geschilderte Ablauf der Polymerisation, der von den Erfahrungen bei Vinylpolymerisationen abweicht, reizt dazu, den molekularen Mechanismus im einzelnen zu diskutieren.

Legt man dem trimeren Phosphornitrilchlorid die Elektronenkonfiguration zugrunde[7]

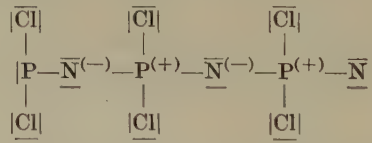


und öffnet den Ring zwischen Stickstoff und Phosphor (Startreaktion), so erklärt sich aus der entstehenden radikalartigen Kette die Polymerisationstendenz.



(I)

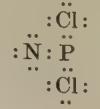
Für die radikalartige Kette wird man neben der angezeigten Formulierung (I) auch die mesomere Form (II)



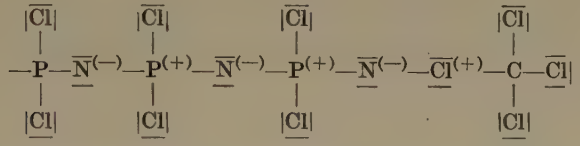
(II)

in Betracht ziehen müssen, bei der das endständige Stickstoffatom eine Elektronenlücke aufweist und der Phosphor ein Oktett erreicht. Die Kette wird also je nach ihrer Beanspruchung mehr nach der einen oder anderen aufgeschriebenen Alternativformel reagieren. Da die Versuche in Substanz ausgesprochene Desaktivierung durch Tetra ergeben haben, ein Lösungs-

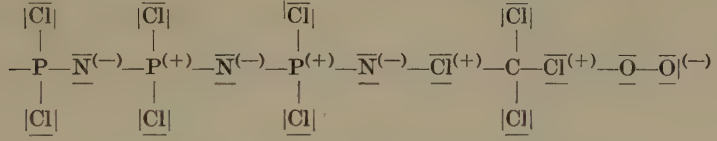
[7] *E. Wiberg* schreibt in formaler Anlehnung an die Phosphorsäuren die Monomereinheit



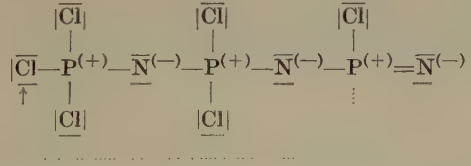
mittel, das bei Vinylpolymerisationen die größte Übertragungstendenz zeigt, wird man für das Reaktionsgeschehen zunächst die Grenzformel II näher betrachten müssen. Die Desaktivierung durch Tetra bedeutet die Auffüllung der Elektronenlücke am Stickstoff.



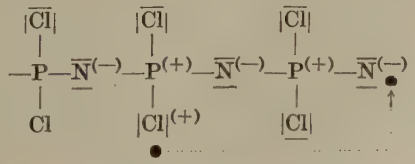
Das entstehende Addukt mag nun bei Zufügen von Sauerstoff soweit labilisiert werden, daß die Polymerisation stattfinden kann.



Für den monomolekularen Abbruch besteht, abgesehen vom Ringschluß bei niedrigen Ketten, die Möglichkeit, daß ein stickstoffnahes Chlor an das Elektronenpaar des Phosphors am anderen Ende tritt und damit die Kette durch eine PN-Doppelbindung stabilisiert wird.



Die Grenzformel II für das wachstumsfähige Radikal legt auch einen Abbruch nahe, der monomolekular ist und auf die Weise erfolgt, daß die Elektronenlücke am Stickstoff durch ein Chloratom an einem Phosphor der Kette abgesättigt wird. Diese Besetzung der Elektronenlücke am Stickstoff durch ein Chloratom an einem Kettenphosphor erscheint uns im Hinblick auf die Elektronenabsaugung der betroffenen PCl-Bindung wenig wahrscheinlich.



7. Gleichgewicht Polymerisation — Depolymerisation.

Man wird den Erscheinungen der Polymerisation und Depolymerisation im ganzen untersuchten Temperatur- und Druckbereich am ehesten durch die Annahme eines Gleichgewichtes zwischen Polymerisation und Depolymerisation gerecht, für das in Übereinstimmung mit *Schmitz-Dumont*[2] eindeutige Druck- und Temperaturabhängigkeiten gefunden wurden, die sowohl das Gebiet der Hoch- wie der Tieftemperaturpolymerisation umfassen.

Die Polymerisation als Hinreaktion setzt beim trimeren und tetrameren Phosphornitrilchlorid um 250° C mit merkbarer Geschwindigkeit ein. Die Rückreaktion, die Depolymerisation, wird erst bei etwa 350° C und geringen Drucken deutlich.

Druckerhöhung bei gleicher Temperatur bewirkt die Zunahme an hochpolymeren Anteilen. Man erhält im ganzen Temperaturbereich von 250 bis 600° C hochpolymeren Phosphornitrilchloridkautschuk als Reaktionsprodukt, wenn man die Einwaagen und damit die Drucke in den Ampullen hoch genug wählt. Auf der anderen Seite depolymerisiert das Hochpolymere im Vakuum restlos, wenn man es auf 350 bis 600° C erhitzt, wo es unter Druck sonst polymerisiert.

Die Temperaturabhängigkeit des Gleichgewichtes läßt sich aus den Versuchen mit konstanter Einwaage bei 300 und 600° C ablesen. Hier wurde bei 600° C und dem höheren Druck (3 Atm.) niederpolymeres, bei 300° C (2 Atm.) hochpolymeres Phosphornitrilchlorid als Reaktionsprodukt gefunden. Temperaturerhöhung bei gleichbleibendem Druck begünstigt die Bildung niedermolekularer Produkte, womit auch die Exothermität der Polymerisationsreaktion zum Ausdruck kommt.

Über die Darstellung von $S_2O_5F_2$ aus Fluorsulfonsäure*.

Von

E. Hayek, A. Aignesberger und A. Engelbrecht.

Aus dem Chemischen Institut der Universität Innsbruck.

(Eingelangt am 3. August 1955.)

Während die Umsetzung von HSO_3F mit P_2O_5 zu POF_3 führt, kann die Reaktion mit As_2O_5 AsF_5 oder ein flüchtiges Arsenfluoridfluosulfonat ergeben, welches sich zu Pyrosulfurylfluorid zersetzen läßt. $S_2O_5F_2$ ist thermisch in Glas bis über 300° stabil.

Die von uns[1] vor einiger Zeit aus SbF_5 und SO_3 neu dargestellte Verbindung $S_2O_5F_2$ ist nicht nur formal nach $S_2O_5F_2 + H_2O = 2\,HSO_3F$ das Anhydrid der Fluorsulfonsäure, sondern reagiert, wie wir inzwischen festgestellt haben, mit Wasser auch in dieser Weise. Es lag nahe, die Entwässerung von HSO_3F mit P_2O_5 zu untersuchen, um das Pyrosulfurylfluorid zu bekommen. Dies wurde auch von *Scheurer* und *Le Fave*[2] gemeldet. Wir haben jedoch bereits darauf hingewiesen[1], daß die Eigenschaften des dort angegebenen Präparats — leichte Polymerisierbarkeit und hohe Oxydationskraft — nicht zu erwarten sind und dem reinen $S_2O_5F_2$ nicht zukommen.

Wir haben nunmehr zunächst diese Umsetzung wiederholt und festgestellt, daß eine Fluorierung des Pentoxydes zu POF_3 stattfindet unter Entwicklung von SO_3, wobei, bezogen auf die Reaktionsgleichung

$$P_2O_5 + 3\,HSO_3F = POF_3 + HPO_3 + 2\,SO_3 + H_2SO_4 \qquad (1)$$

bei Anwendung eines Überschusses von P_2O_5 oder HSO_3F, das POF_3 zu je etwa 80% der theoretischen Ausbeute erhalten werden kann. Da

---

* Herrn Prof. Dr. *A. Klemenc* zum 70. Geburtstag gewidmet.

[1] *E. Hayek* und *W. Koller*, Mh. Chem. **82**, 942 (1951).

[2] *P. G. Scheurer* und *G. M. Le Fave*, Abstr. Papers, 118th Meeting, Amer. Chem. Soc. 1950, 26 L.

die Reaktion in Glasgefäßen durchführbar ist, eignet sie sich sehr gut als Darstellungsmethode für POF_3.

Es schien nun von Interesse, die Umsetzung der Fluorsulfonsäure mit As_2O_5 zu untersuchen, zumal das in Frage kommende Reaktionsprodukt $AsOF_3$ noch nicht bekannt ist.

Die Versuche ergaben überraschenderweise, daß zwei Reaktionen möglich sind und je nach äußeren Umständen ziemlich vollständig zu dem einen oder dem anderen Produkt führen: Bildung von Arsenpentafluorid einerseits und eines flüchtigen Arsenfluorid-fluorsulfonates anderseits.

Die Bildung des Arsenpentafluorides geht nicht nach der einfachsten Gleichung

$$As_2O_5 + 10\,HSO_3F = 2\,AsF_5 + 5\,H_2SO_4 + 5\,SO_3 \qquad (2)$$

vor sich, da das Oxyd auch unter Bildung eines Oxysulfates mit SO_3 reagiert und auch Arsenpentoxydpräparate verwendet werden können, welche dem Wassergehalt nach etwa $HAsO_3$ entsprechen. Die Reaktion entspricht dann, wenn Nebenreaktionen, wie Reduktion durch das Gefäßmaterial, nicht berücksichtigt werden, folgender Gleichung:

$$9\,HAsO_3 + 25\,HSO_3F = 5\,AsF_5 + 17\,H_2SO_4 + 2\,As_2O(SO_4)_4. \qquad (3)$$

Die Umsetzung verläuft am besten, wenn man in Eisen- oder V_2A-Gefäßen arbeitet, wobei der rasche Wärmeübergang eine Rolle zu spielen scheint, vor allem aber muß das Pentoxyd gewisse katalytisch wirkende Zusätze enthalten.

Bei Durchführung der Umsetzung in Glasgefäßen erhält man an Stelle des Gases AsF_5 ein flüssiges Produkt, welches zwischen 75 und 90° aus dem Reaktionsgemisch überdestilliert. Beim Versuch, es durch nochmalige Destillation zu reinigen, erfährt es eine Zersetzung unter Abspaltung von Pyrosulfurylfluorid und es ergibt sich auf diese Weise das bisher beste Verfahren zur Darstellung dieser Verbindung.

Während die Isolierung und Identifizierung des AsF_5 durch fraktionierte Kondensation und Molgewichtsbestimmung keine Schwierigkeiten bereitet, sind exakte Aussagen über das flüssige Produkt der Reaktion in Glas viel schwieriger. Qualitativ ergibt sich nach Hydrolyse As, F, SO_3F^- und $SO_4^{=}$.

Da das Rohprodukt stets schon das Zersetzungsprodukt $S_2O_5F_2$ enthält, ist eine Schwefelbestimmung darin zwecklos. Zur Trennung von diesem eignet sich konzentrierte Schwefelsäure, in welcher das Pyrosulfurylfluorid unlöslich ist, und in dieser Lösung kann zwar nicht der Schwefelgehalt, wohl aber das As : F-Verhältnis bestimmt werden, es ergibt sich zu etwa 1 : 5. Auf den Schwefelgehalt muß man aus dem thermischen Zersetzungsprodukt rückschließen, welches als fester Rück-

stand nach Abspaltung des gesamten Schwefels im wesentlichen als $S_2O_5F_2$, As : F = 1 : 1,66 enthält.

Ausgehend von diesen und anderen analytischen Daten vermuten wir, ohne den exakten Nachweis bringen zu können, daß die Reaktion in Glas im wesentlichen nach folgender Gleichung verläuft:

$$As_2O_5 + 10\,HSO_3F = 2\,AsF_2(SO_3F)_3 + H_2SO_4 + H_2O \qquad (4)$$

und die Zersetzung des Fluorid-fluorsulfonates nach:

$$2\,AsF_2(SO_3F)_3 = 3\,S_2O_5F_2 + As_2O_3F_4. \qquad (5)$$

Die der Bruttoformel nach mögliche Zusammensetzung des flüchtigen Produktes als Molekülverbindung zwischen AsF_5 und SO_3 scheint ausschließbar zu sein, weil weder mit As_2O_3, NaF oder auch HF aus dem Rohprodukt AsF_5 in Freiheit gesetzt werden kann. Die Tatsache, daß die Verbindung aus dem Reaktionsgemisch in Gegenwart von HSO_3F entsteht, in deren Abwesenheit sich aber wieder zersetzt, weist auf die Konstitution als Fluorsulfonat hin. Für den Einbau von drei SO_3F-Gruppen sprechen unter anderem die Erfahrungen aus der Umsetzung von HSO_3F mit Chloriden mehrwertiger Elemente[3]. Hier stellten wir fest, daß jeweils maximal nur so viel Fluorsulfonatgruppen Halogen ersetzten, als Elektronen im äußersten Niveau vorhanden sind, also z. B. zwei *s*-Elektronen bei Ta, zwei *p*-Elektronen beim Sn usw. Bei As kommen also nur die drei *p*-Elektronen der N-Schale in Frage, die auch zu reagieren scheinen.

Bei keiner der Umsetzungen wurden Anzeichen der Bildung eines flüchtigen $AsOF_3$ gefunden. Darüber hinaus wurde versucht, durch Einwirken von AsF_5 auf As_2O_5 bei 350 bis 400° $AsOF_3$ zu erhalten, jedoch ebenfalls ohne Erfolg.

Zwecks Klärung des Reaktionsmechanismus wurde ferner die Fluorierung von As_2O_5 mit reinem Fluorwasserstoff untersucht, aber es entstand auch bei erhöhter Temperatur kein flüchtiges arsenhaltiges Produkt.

Im Anschluß an diese Versuche war die thermische Stabilität des $S_2O_5F_2$ von Interesse. Sie wurde durch Überleiten über Platin bei steigender Temperatur geprüft und das Auftreten eines Gases als Kriterium der Zersetzung gewertet. Diese trat bei 300° noch nicht, wohl aber bei 400° ein, als Produkt entstand SO_2F_2 neben geringen Mengen von SiF_4. Gleichzeitig wurden durch Angriff auf das Glas kleine Mengen eines borhaltigen Produktes in der Apparatur ausgeschieden. Der Zerfall geht jedoch offensichtlich im wesentlichen nach $S_2O_5F_2 = SO_3 + SO_2F_2$, analog dem Zerfall des Pyrosulfurylchlorides vor sich, jedoch bei wesentlich höheren Temperaturen.

---

[3] *E. Hayek, J. Puschmann* und *A. Czaloun*, Mh. Chem. 85, 359 (1954).

Experimenteller Teil.

Umsetzung von P_2O_5 mit HSO_3F.

Das Ausgangsprodukt HSO_3F wurde durch Destillation technischer Säure, welche einige Stunden vorher mit SO_3 versetzt worden war, in einer Glasapparatur gewonnen und in Glasampullen eingeschmolzen aufbewahrt.

Vorversuche in einer Eisenapparatur ergaben POF_3 und Thionylfluorid. Zu den weiteren Umsetzungen wurde eine Glasschliffapparatur verwendet, welche aus einem Rundkolben und aufgesetztem Intensivkühler, einem folgenden absteigenden *Liebig*-Kühler und mehreren Kühlfallen, die nach außen mit P_2O_5 abgeschlossen waren, bestanden.

Es wurden z. B. zu 261 g eisgekühlter HSO_3F (2,6 Mole) 41 g P_2O_5 (0,35 Mole) zugesetzt, wobei keinerlei Erwärmung oder Reaktion eintrat. Beim Erwärmen zeigte sich Gasentwicklung, und eine Flüssigkeit, die bald erstarrte (SO_3), tropfte in die erste auf — 20° gekühlte Vorlage, während in der dritten mit flüssiger Luft gekühlten Falle ein weißes Kondensat auftrat. Dieses wurde während der Vergasung in gewissen Intervallen der Molgewichtsbestimmung nach *Regnault* unterzogen und ergab 1mal 108 und 4mal 105, während POF_3 104 verlangt. Zur Analyse wurde in KOH hydrolysiert und mit 60%iger $HClO_4$ zur Zerstörung von Fluorphosphorsäuren abgeraucht, dann P nach *Woy* bestimmt. Es ergab sich 29,6, 29,8, 30,2% P statt 29,8 ber. für POF_3. Die Ausbeute an POF_3 betrug, bezogen auf Gl. (1), etwa 60%, jedoch waren in dem SO_3 der ersten beiden Fallen nachweisbar erhebliche Mengen POF_3 gelöst, wovon durch Erhitzen unter Rückflußkühlung weiteres POF_3 entwich. Nach Destillation erstarrten die Destillate und nahmen nach einigen Tagen das Aussehen von polymerem SO_3 an.

Bei einer Umsetzung durch Auftropfen von HSO_3F auf überschüssiges P_2O_5 konnten in analoger Weise POF_3 in etwa 80%iger Ausbeute gewonnen werden.

Umsetzung von As_2O_5 mit HSO_3F in einer Eisenapparatur.

Ein V_2 A-Topf war mit aufgeflanschtem Deckel und daraus aufsteigendem Eisenkühler versehen. Es folgte ein absteigendes Kupferrohr und gegen außen mit P_2O_5 abgeschlossene Kühlfallen aus Polyfluoräthylen.

Es wurden z. B. 64 g As_2O_5, hergestellt durch Lösen von technischem Arsen in HNO_3 und Trocknen bei 300°, mit 122 g technischer HSO_3F gemischt und ansteigend bis 200° im Ölbad erhitzt. Nach zirka $1^1/_4$ Stdn. waren in der durch flüssige Luft gekühlten Falle 10 g eines Gases kondensiert, das ein Molgewicht (nach *Regnault*) von 166 aufwies (AsF_5 = 170). Bei einer anderen Umsetzung wurden in 4 Bestimmungen 168, 172, 167, 172 erhalten. Die Analyse ergab ein As : F-Verhältnis von 4,93 statt 5,00.

Weitere Versuche wurden mit käuflichem As_2O_5 durchgeführt. Sie gaben auch nach Zusatz verschiedener als Katalysator bzw. Verunreinigung im technischen Arsen in Frage kommenden Stoffe, wie $Pb(NO_3)_2$, PbO_2, SbF_3, Cu, $FeCl_3$, Aktivkohle, KBF_4, B_2O_3, Pt-Netz, kein AsF_5; nur Zusatz von Pt-Mohr bewirkte kurzzeitig Fluoridbildung. Ebenso ergaben andere Darstellungsweisen des Pentoxydes keinen Erfolg.

Schließlich wurde As_2O_5 durch Lösen von As in Gegenwart von P_2O_5, Sb_2O_3, $BiONO_3$, $NiSO_4$, $Co(NO_3)_2$, $Pb(NO_3)_2$ und Fe in HNO_3 hergestellt und bei 240° getrocknet. Mit diesem Präparat ergab sich wieder kräftige, allerdings langsam schwächer werdende Entwicklung von AsF_5.

Umsetzung von As_2O_5 mit HSO_3F in einer Glasapparatur.

Die Glasapparatur war analog der obigen Eisenapparatur aufgebaut, mit einem *Liebig*-Kühler an Stelle des Cu-Rohres.

Z. B. wurden 31 g As_2O_5 mit 210 g HSO_3F durch 24 Stdn. erhitzt, während der aufsteigende Kühler durch durchgesaugte Luft, der absteigende mit Wasser gekühlt wurde. Es destillierten zwischen 70 und 90° 105 g Flüssigkeit über, während in einer zweiten mit flüssiger Luft gekühlten Falle 8 g eines Gases, das als SiF_4 erkannt wurde, sich kondensierten. Das flüssige Destillat wurde nochmals destilliert, wobei als 1. Fraktion bei 46° 25 g eines Gemenges von SO_3 und $S_2O_5F_2$ überging (rauchend und mit H_2SO_4 zum Teil mischbar). Die 2. Fraktion, 23 g bei 48° übergehend, enthielt neben SO_3 und $S_2O_5F_2$ bereits etwas fünfwertiges Arsen, ebenso die 3., 2 g zwischen 55 und 65° übergehend. Aus dem Rückstand konnten durch längeres Erhitzen noch 11 g Flüssigkeit enthalten werden. Nach Schütteln mit H_2SO_4 ist in den Flüssigkeiten kein Arsen mehr nachzuweisen.

Es wurde nun versucht, durch Behandeln mit verschiedenen Lösungsmitteln eine Trennung des Rohdestillats zu erzielen, jedoch konnte einschließlich von Nitroverbindungen, CCl_4 und $C_2Cl_2F_4$ keine Substanz gefunden werden, die sich dagegen als stabil erwies, außer Schwefelsäure. Da es nicht gelang, aus den Rohdestillaten eine einheitliche Arsenverbindung abzuscheiden, wurde das Verhältnis As : F in der Schwefelsäure, nach Abzug der zu 2% bestimmten Löslichkeit von $S_2O_5F_2$ in H_2SO_4, bestimmt und zu 4,84 gefunden.

Zur Ermittlung der Konstitution wurde die Bindung von SO_3 zwecks Abspaltung von AsF_5 versucht. Mit NaF zeigte sich eine Reaktion, welche zur Bildung einer festen Verbindung führte, woraus jedoch kein flüchtiges Produkt mehr abdestilliert werden konnte. Mit As_2O_3 $^1/_2$ Std. am Rückfluß erhitzt, ergab sich durch Destillation lediglich teilweise Bildung von $S_2O_5F_2$ unter Entstehung eines festen Rückstandes. Ferner ergaben 37 g Destillat, welche mit 41 g As_2O_3 5 Tage reagieren gelassen wurden, bei Destillation 9 g einer Fraktion bei 52 bis 65°, 10 g bei 65 bis 95°, diese beiden waren Gemische der flüchtigen Arsenverbindung mit abnehmender Menge $S_2O_5F_2$, dann 8 g bei 95 bis 110°, welche bereits völlig mit H_2SO_4 mischbar waren, also keine wesentlichen Mengen $S_2O_5F_2$ mehr enthielten.

Die Zersetzung des Rohdestillats, welches übrigens auch durch Umsetzung mit Natriumarsenat erhalten werden konnte oder — und zwar mit bester Ausbeute — mit bei 315° getrocknetem, also völlig wasserfreiem As_2O_5, erfolgt bei Erhitzen unter Rückflußkühlung abnehmend rasch, indem das gebildete $S_2O_5F_2$ der Reaktion entgegenwirkt. Sie erfolgt auch beim Stehen der Flüssigkeit in abgeschmolzenen Ampullen, wobei unter Abscheidung einer Trübung zwei Schichten, oben $S_2O_5F_2$, sich ausbilden. Der Rückstand vorsichtiger thermischer Zersetzung entsprach annähernd der Formel $AsOF_2(SO_3F)$ (As : S : F = 1,2 : 1,0 : 3,2), ein solcher bläht sich bei weiterem Erhitzen unter weiterer Abspaltung von $S_2O_5F_2$ stark auf, unter Bildung noch fluorhaltiger, aber schwefelfreier Arsenverbindungen.

Darstellungsvorschrift für $S_2O_5F_2$.

50 g durch Erhitzen auf 300° wasserfrei gemachtes As_2O_5 werden mit 300 g HSO_3F in einer Glasschliffapparatur, wie oben bei Umsetzung von P_2O_5 mit HSO_3F beschrieben (Kolben von 1 l), erhitzt, bis nichts mehr überdestilliert. Dauer 8 bis 10 Stdn.

Aus dem Rohdestillat kann bereits unreines $S_2O_5F_2$ bei etwa 50 bis 60° abdestilliert werden. Der Rest wird unter Rückflußkühlung weiter erhitzt und gebildetes $S_2O_5F_2$ immer wieder abgetrennt. Das unreine $S_2O_5F_2$ wird durch Ausschütteln mit konz. Schwefelsäure von Arsenverbindungen gereinigt und nochmals destilliert (Sdp. 51°). Aus obigem Ansatz können 60 g erhalten werden. Der feste Rückstand kann zur wiederholten Umsetzung mit HSO_3F verwendet werden.

Thermische Zersetzung von $S_2O_5F_2$.

Auf einem Schliffkolben war ein von außen heizbares Zersetzungsrohr, mit Pt-Blech gefüllt und einem Thermoelement versehen, aufgesetzt, anschließend ein absteigender Kühler, Kühlfallen und ein Blasenzähler. Mengen von 50 bis 60 g $S_2O_5F_2$ wurden innerhalb 20 bis 30 Min. durch das Heizrohr destilliert. Bei 300° Heizrohrtemp. war das Destillat in der eisgekühlten Falle leicht getrübt und rauchte schwach an der Luft, das Heizrohr schon etwas angegriffen, aber noch keine Blasen im Blasenzähler sichtbar. Bei 400° traten fortwährend Blasen auf, das Destillat rauchte stark an der Luft, das Heizrohr war ganz undurchsichtig geworden. Im Destillationskolben hatte sich eine kleine Menge fester Substanz ausgeschieden, die Borsäure enthielt.

Um mehr Gas zu gewinnen, wurde durch 2maliges Durchleiten bei 440° zersetzt und die 2. Falle mit flüssiger Luft gekühlt, wobei 4,5 g Kondensat entstand. Die Molgewichtsbestimmung ergab 102, wofür SO_2F_2 mit 102 und SiF_4 mit 104 in Frage kommen. Durch Hydrolyse in alkohol. KOH wurde das Gas zersetzt, das 6% SiF_4, in der Hauptmenge aber SO_2F_2 war. Unter den obigen Umständen waren weniger als 20% des $S_2O_5F_2$ zersetzt worden.

Den Bayerwerken, Leverkusen, danken wir auch hier für die Beistellung der Fluorsulfonsäure.

Untersuchungen im System V—As*.

Von

K. Bachmayer und H. Nowotny.

Aus dem Institut für physikalische Chemie der Technischen Hochschule Wien.

(Eingelangt am 30. August 1955.)

Im System V—As konnten bisher mit Sicherheit die Phasen VAs und V_3As nachgewiesen werden. Daneben bestehen Kristallarten nahe der Zusammensetzung „V_2As". Die Verbindung VAs kristallisiert im *B* 31-Typ mit den Gitterkonstanten: $a = 6{,}304\ kX \cdot E$, $b = 5{,}867\ kX \cdot E$ und $c = 3{,}327\ kX \cdot E$, während die Verbindung V_3As mit der *A* 15-Struktur: $a = 4{,}74\ kX \cdot E$ isotyp ist.

Die Arsenide der Übergangsmetalle sind in ihrem strukturellen Aufbau teilweise bekannt. Es bestehen naturgemäß ausgeprägte Analogien zu den Phosphiden und Antimoniden, gelegentlich aber auch zu den Chalkogeniden einerseits und zu den Siliziden andrerseits.

Im Mittelgebiet, das heißt um 50 At.-%, ist bei den stärker unedlen Metallpartnern der *B* 1-Typ, sonst der *B* 8-Typ oder eine seiner Abarten zu erwarten. Von den Monoarseniden der 3 *a*-Gruppe kristallisiert LaAs[1] im *B* 1-Typ, während NiAs (*B* 8-Typ) in der 8 *a*-Gruppe der klassische Vertreter dieser Kombinationen selbst ist. Dazwischen liegen die bekannten Monoarsenide TiAs[2] mit einer Überstruktur des *B* 8-Typs — daneben tritt auch der reine *B* 8-Typ auf — CrAs[3], MnAs, FeAs und CoAs[4] mit der *B* 31-Struktur, einem verwackelten *B* 8-Typ.

Das in dieser Reihe noch fehlende VAs wurde von uns aus reinem Vanadin (99,6%) und reinem Arsen (Fa. Backer, USA) durch Glühen der Pulver bei 850° in evakuierten Quarzampullen hergestellt. Die Abkühlung erfolgte langsam im Ofen.

---

* Herrn Prof. Dr. *A. Klemenc* zum 70. Geburtstage zugeeignet.

[1] *A. Jandelli* und *R. Botti*, Atti accad. Lincei (Rend.) **25**, 498 (1937).

[2] *K. Bachmayer, H. Nowotny* und *A. Kohl*, Mh. Chem. **86**, 39 (1955).

[3] *H. Nowotny* und *O. Årstad*, Z. physik. Chem., Abt. B **38**, 461 (1938).

Wie nachstehende Tabelle 1 zeigt, kristallisiert die Phase VAs im B 31-Typ wie das benachbarte CrAs. Als Gitterkonstanten erhält man: $a = 6{,}304\ k\,X \cdot E$, $b = 5{,}867\ k\,X \cdot E$ und $c = 3{,}327\ k\,X \cdot E$. Mit den Parametern von FeAs[4]: $x_V = 0{,}19$; $y_V = 0{,}01$; $x_{As} = 0{,}58$; $y_{As} = 0{,}20$,

Tabelle 1. Auswertung der Pulveraufnahme von VAs (Cu—Kα-Strahlung).

Index	$10^3 \cdot \sin^2\Theta$ gef.	$10^3 \cdot \sin^2\Theta$ ber.	Int. beob.	Int. ber.	Index	$10^3 \cdot \sin^2\Theta$ gef.	$10^3 \cdot \sin^2\Theta$ ber.	Int. beob.	Int. ber.
(110)	—	32,1	—	0,0	(312)	365,5	365,3	sss	0,6
(200)	—	59,6	—	0,0	(132)	384,1	383,7	ss	1,5
(101)	—	68,4	—	0,2	(241)	389,2	388,3	sss	0,6
(020)	—	68,8	—	0,1	(510)		389,7		0,7
(210)	76,9	76,8	ms	7,0	(430)	—	393,2	—	0,1
(120)	—	83,7	—	0,6	(340)	409,7	409,3	ss	0,5
(111)	85,5	85,6	m	11,5	(322)	—	416,9	—	0,0
(021)	122,6	122,3	s	2,2	(501)	427,0	426,0	sss	0,4
(220)	129,6	128,4	mst	3,9	(232)		428,4		0,2
(211)		130,3		8,5	(520)	—	441,3	—	0,1
(121)	137,9	137,2	m	8,6	(511)	—	443,2	—	0,0
(310)	151,4	151,3	ss	1,5	(150)	446,0	444,9	s	0,2
(130)	170,7	169,7	s	2,6	(431)		446,7		2,0
(221)	—	181,9	—	0,1	(402)	—	452,4	—	0,1
(301)	188,1	187,6	s	3,5	(341)	466,9	462,8	ss	0,3
(320)	—	202,9	—	0,7	(412)		469,6		0,7
(311)	—	204,8	—	0,1	(521)	—	494,8	—	0,0
(002)	213,2	214,0	s	2,6	(103)	—	496,4	—	0,0
(230)		214,4		0,3	(151)	501,7	498,4	ss	0,2
(131)	223,3	223,2	sss	0,9	(042)		499,2		0,2
(400)	—	238,4	—	0,1	(332)		502,9		0,4
(112)	—	246,1	—	0,0	(142)		503,1		0,4
(410)	256,1	255,6	ss	1,0	(440)	—	513,6	—	0,0
(321)		256,4		0,7	(113)	—	513,6	—	0,6
(231)	—	267,9	—	0,2	(422)	—	521,2	—	0,0
(202)	—	273,6	—	0,0	(530)	—	527,3	—	0,0
(040)	—	275,2	—	0,6	(600)	—	536,4	—	0,1
(022)	—	282,8	—	0,0	(251)	543,6	543,1	ss	1,4
(330)	—	288,9	—	0,3	(242)	—	548,8	—	0,1
(140)	290,3	290,1	ss	0,4	(023)	—	550,3	—	0,2
(212)		290,8		1,6	(610)	—	553,6	—	0,0
(122)	—	297,7	—	0,1	(213)	—	558,3	—	0,4
(420)	—	307,2	—	0,4	(350)	566,1	564,1	ss	0,2
(411)	—	309,1	—	0,2	(123)		565,2		0,8
(041)	—	328,7	—	0,6	(441)		567,1		0,6
(240)	—	334,8	—	0,1	(531)	—	580,8	—	0,1
(331)	342,2	342,4	ss	0,0	(512)	605,7	603,2	ss	0,6
(222)		342,4		1,4	(620)		605,2		0,5
(141)		343,6		0,3	(611)		607,2		0,2
(421)	—	360,7	—	0,1	(432)		607,2		0,3

[4] *K. E. Fylking*, Ark. Kemi (Mineral. Geol.), Ser. B 11, 48 (1934).

Tabelle 2. Interatomare Abstände in VAs ($k\,X \cdot E$).

V—V	3,03
	2,92
	4,25
V—As	2,52
	2,69
	2,48
	2,49
As—As	3,04

ergibt sich auch hier eine vollkommene Übereinstimmung zwischen berechneten Intensitäten und den gefundenen.

Das Studium der in analoger Weise hergestellten Legierungen zwischen VAs und As zeigt, daß unter den gewählten Bedingungen keine As-reichere Phase besteht.

Bei den Arseniden der Übergangsmetalle aus der nächsten und übernächsten langen Periode sind dagegen die Diarsenide gegenüber den MAs-Phasen (M = Metall) stabil. Allerdings gibt es ein solches Diarsenid auch bei Fe—As.

Von den Arseniden, die metallreicher als MAs sind, ist eine Phase der ungefähren Zusammensetzung M_3As_2 zu nennen, die bei Cr, Mn, Fe und vermutlich auch bei Ni als Hochtemperaturphase oder möglicherweise als metastabile Verbindung auftritt. Diese Kristallarten liefern meist sehr linienreiche und gelegentlich diffuse Röntgendiagramme. Zumeist wird sich der Aufbau vom *B* 8-Typ herleiten, ähnlich wie dies z. B. auch von den Fe-Chalkogeniden bekannt ist.

Eine geschlossene Gruppe bilden die M_2As-Phasen, von denen Cr_2As[3], Mn_2As[5] und Fe_2As[6] im *C* 38-Typ kristallisieren. Ein Ti_2As scheint zu existieren, ist aber mit den genannten Verbindungen nicht isotyp. Bei Co und Ni wurden mehrere metallreichere Phasen nachgewiesen; sie sind aber strukturell noch nicht näher untersucht worden.

In dem Konzentrationsgebiet um „V_2As" befindet sich auch im System V—As mindestens eine Kristallart. Die in diesem Gebiete erhaltenen Röntgenogramme zeichnen sich ebenfalls durch großen Linienreichtum aus. Eine Aufklärung der hier bestehenden Phasen gelang bisher nicht.

Noch metallreichere Arsenide der Übergangsmetalle wurden bis jetzt nur bei Mn, Co und Ni nachgewiesen, in Übereinstimmung mit einer Regel, daß die Verbindungen der Übergangsmetalle im allgemeinen mit

---

[5] *H. Nowotny* und *F. Halla*, Z. physik. Chem., Abt. B **36**, 322 (1937).

[6] *M. Elander*, *G. Hägg* und *A. Westgren*, Ark. Kemi (Mineral. Geol.), Ser. B **12**, 1 (1935).

der 5 *b*-Gruppe (N, P, As, Sb, Bi) bei den Nitriden metallreiche, gegen die Bismutide zu immer metallärmere und an sich weniger zahlreiche Phasen bilden.

Im Falle des untersuchten Systems V—As fanden wir noch ein V_3As, dessen Röntgendiagramm einwandfrei mit der *A* 15-Struktur[7] indiziert und berechnet werden konnte. Dies ist ein höchst bemerkenswerter Zusammenhang, da sich nunmehr die Isotypie auf V_3Si[8], V_3Ge[9] und V_3As erstreckt; die Phase weist also nicht die M_3P-Struktur auf, die bei Cr, Mo, Mn, Fe und Ni isotyp gefunden wurde. Aus nachfolgender Tabelle 3 errechnet man für die Gitterkonstante $a = 4{,}74\ k\,X \cdot E$.

Tabelle 3. Auswertung der Pulveraufnahme von V_3As (Cr—Kα-Strahlung)[10].

Index	$10^3 \cdot \sin^2\Theta$ gef.	$10^3 \cdot \sin^2\Theta$ ber.	Int. beob.	Int. ber.
(110)	117,0	116,4	s	5,1
(200)	233,6	232,8	mst	25,9
(210)	290,3	291,0	st	43,7
(211)	348,8	349,2	st	52,1
(220)	—	465,6	—	0,8
(310)	—	582,0	—	1,3
(222)	—	698,4	—	3,0
(320)	756,0	756,6	s	18,5
(321)	814,7	814,8	sst	65,5
(400)	931,2	931,2	m	46,0

Tabelle 4. Interatomare Abstände in V_3As.

Atom	Umgebende Atome	Interatomarer Abstand, $k\,X \cdot E$
V	2 V	2,37
	8 V	2,90
	4 As	2,65
As	12 V	2,65

Der Bereich nach dem reinen Vanadin zu wurde vorläufig nicht näher untersucht.

[7] Sogenannter β-Wolframtyp, jetzt W_3O- bzw. Cr_3O-Typ. Vgl. *G. Hägg* und *N. Schönberg*, Acta Crystallogr. (Kopenhagen) **7**, 351 (1954).

[8] *H. J. Wallbaum*, Z. Metallkunde **31**, 362 (1939).

[9] *H. J. Wallbaum*, Naturwiss. **32**, 76 (1944).

[10] Die schwachen Fremdlinien der in dieser Probe noch vorhandenen As-reicheren Phase wurden fortgelassen.

Untersuchung binärer metallischer Systeme mit Hilfe des Amalgamverfahrens. Das System Nickel—Zinn*.

Von

F. Lihl und **H. Kirnbauer.**

Aus dem Institut für anorganische chemische Technologie der Technischen Hochschule Wien.

Mit 3 Abbildungen.

(Eingelangt am 20. Juli 1955.)

Eine unter Anwendung des Amalgamverfahrens durchgeführte Untersuchung des Systems Nickel—Zinn ergab bis 50 At.-% Zinn sehr gute Übereinstimmung mit dem Schmelzdiagramm. In Legierungen mit höherem Zinngehalt wurden jedoch, abweichend von den Ergebnissen bisheriger Untersuchungen, zwei einander strukturell sehr ähnliche Phasen δ und δ_1 mit schmalem Homogenbereich aufgefunden. Die δ-Phase ist identisch mit der bereits in Schmelzlegierungen festgestellten monoklinen Kristallart; ihre Zusammensetzung ist aber gegenüber dem Schmelzdiagramm gegen die Nickelseite hin verschoben.

Die zinnreichere δ_1-Phase ist von der δ-Phase durch einen heterogenen Bereich von nur 2,5% getrennt. Bei höheren Temperaturen tritt eine Aufweitung des δ- und eine Verengung des δ_1-Gebietes ein, wobei der zwischen diesen Phasen liegende heterogene Bereich noch schmaler wird; er umfaßt bei 600° nur mehr 0,5%.

Das Zustandsbild des Systems Nickel—Zinn wurde erstmalig von *L. Guillet*[1] und *G. Voss*[2] aufgestellt. Die Ergebnisse beider Forscher weichen jedoch in wesentlichen Punkten, einerseits bezüglich der Frage der Mischbarkeit im flüssigen Zustand, anderseits hinsichtlich der Zu-

* Herrn Prof. Dr. *A. Klemenc* zum 70. Geburtstag gewidmet.

[1] *L. Guillet*, Rev. Metallurg. **4**, 535 (1907).

[2] *G. Voss*, Z. anorg. Chem. **57**, 35 (1908).

sammensetzung und Zahl der Phasen voneinander ab. Auch in späteren Arbeiten[3] sind mannigfache Widersprüche enthalten.

Th. Heumann[4] unterzog daher das System unter Anwendung thermischer, mikroskopischer, gefügeanalytischer und röntgenographischer Verfahren einer vollkommenen Neubearbeitung. Seine Untersuchungen bestätigten die Existenz der drei intermediären Phasen Ni_3Sn, Ni_3Sn_2 und Ni_3Sn_4; sie werden mit β, γ und δ bezeichnet. Bezüglich der Homogenbereiche stellte *Heumann* folgendes fest: Die β-Phase ist praktisch auf die stöchiometrische Zusammensetzung Ni_3Sn beschränkt. Ebenso ist auch der Homogenbereich der δ-Phase Ni_3Sn_4 sehr schmal. Die δ-Phase ändert ferner ihre Zusammensetzung in Abhängigkeit von der Temperatur. Während der Homogenbereich dieser Phase sich bei 500° C von 72,2 bis 73 Gew.-% Zinn erstreckt, wird sie bei 700° C bei 71 Gew.-% Zinn festgestellt. Schließlich soll nach *Th. Heumann* diese Phase polymorph sein, mit einem Umwandlungspunkt bei ungefähr 600° C. Die von der Temperatur abhängige Lage der δ-Phase wurde auch von *H. Nowotny* und *K. Schubert*[5] bestätigt; anderseits wird nachgewiesen, daß kein Polymorphismus besteht. Von den Nickel-Zinn-Phasen kommt nur der γ-Phase ein größerer Homogenbereich zu, dessen Grenzen von *Th. Heumann* mit 56 und 59 Gew.-% Zinn angegeben werden.

Über die Struktur der Nickel-Zinn-Phasen ist folgendes bekannt:

Die *β-Phase Ni_3Sn* kristallisiert nach *P. Rahlfs*[6] in einer hexagonalen Zelle vom Mg_3Cd-Typ ($D\,0_{19}$-Typ) mit $a = 5{,}275\ k\,X\,E$ und $c = 4{,}234\ k\,X\,E$. Diese Angaben stimmen mit den Meßergebnissen von *Th. Heumann* sehr gut überein.

Die *γ-Phase Ni_3Sn_2* gehört dem aufgefüllten Nickelarsenidtyp (aufgefüllter $B\,8$-Typ) an. Ihre Struktur war bereits von *I. Oftedal*[7] dem NiAs-Typ zugeordnet worden, der jedoch die Zusammensetzung noch durch die Formel NiSn kennzeichnete. Die Abmessungen des hexagonalen Elementarkörpers ermittelten *W. Mikulas*, *L. Thomassen* und *Cl. Upthegrove*[8] zu $a = 4{,}08\ k\,X\,E$ und $c = 5{,}18\ k\,X\,E$.

Die Struktur der *δ-Phase Ni_3Sn_4* wurde von *H. Nowotny* und *K. Schubert* aufgeklärt. Sie kristallisiert in einer monoklinen Zelle, deren Abmessungen für die zwei Grenzfälle 73 Gew.-% Zinn (Tieftemperatur) zu $a = 12{,}20_0$, $b = 4{,}05_5$, $c = 5{,}21_5$, $\beta = 105° 3'$ und 71 Gew.-% Zinn (Hochtemperatur) zu $a = 12{,}29_0$, $b = 4{,}05_4$, $c = 5{,}17_0$, $\beta = 103° 48'$

[3] *E. Fetz* und *E. R. Jette*, J. Chem. Physics **4**, 437 (1936).
[4] *Th. Heumann*, Z. Metallkunde **35**, 206 (1943).
[5] *H. Nowotny* und *K. Schubert*, Z. Metallkunde **37**, 23 (1946).
[6] *P. Rahlfs*, Metallwirtsch. **15**, 343 (1937).
[7] *I. Oftedal*, Z. physik. Chem. **132**, 208 (1928).
[8] *W. Mikulas*, *L. Thomassen* und *Cl. Upthegrove*, Trans. Amer. Inst. Metallurg. Engrs. **111**, 37 (1937).

angegeben werden. *Nowotny* und *Schubert* wiesen ferner auf die enge strukturelle Verwandtschaft zwischen der γ- und δ-Phase hin. Die Elementarzelle Ni_3Sn_2 kann demnach als Untergitter der größeren Ni_3Sn_4-Zelle aufgefaßt werden.

Die Löslichkeit des Zinns im Nickel geben *E. R. Jette* und *E. Fetz*[9] bei 500° C mit 1,8 Gew.-% an; gegen höhere Temperaturen steigt die Löslichkeit stark an. Noch weitaus geringer ist nach Untersuchungen von *D. Hanson, E. S. Sandford* und *H. Stevens*[10] die Löslichkeit des Nickels im festen Zinn; sie beträgt bei 228° C weniger als 0,005%.

Untersuchungen mit Hilfe des Amalgamverfahrens[11].

Bedingt durch den Aufbau der binären Amalgamsysteme konnte die Herstellung von Mehrmetall-Amalgamen, wie in ähnlichen Fällen[12–16], durch Mischen der binären Amalgame erfolgen. Wenn auch Untersuchungen lehrten, daß beim Mischen von Nickelamalgam mit flüssigem Zinnamalgam (Löslichkeitsgrenze bei Raumtemperatur 0,8% Sn) bereits bei Raumtemperatur eine weitgehende Umsetzung des im Quecksilber gelösten Zinns mit der Phase $NiHg_4$[17] erfolgt, so wurden doch zur Gewinnung der Amalgamgemenge möglichst hochkonzentrierte Amalgame, und zwar ein Nickelamalgam mit 4,63% Ni und ein Zinnamalgam mit 43,4% Sn herangezogen. Das Vermischen der binären Amalgame erfolgte unter Rühren am Wasserbad. Die mit Erhöhung der Temperatur zunehmende Löslichkeit des Zinns im Quecksilber gewährleistete eine einwandfreie Durchmischung der Amalgame und eine weitgehende Reaktion des Zinns mit der Nickel-Quecksilber-Phase.

Aus den so gewonnenen Mehrmetallamalgamen wurde das Quecksilber bei 380° in strömendem, katalytisch gereinigtem Wasserstoff abdestilliert, wobei die Wärmebehandlung bis zur Gewichtskonstanz der Proben fortgesetzt wurde. Außerdem diente als Kontrolle für Quecksilberfreiheit die Übereinstimmung zwischen der aus der Einwaage berechneten Nickel-Zinn-Summe mit der Auswaage. Schließlich wurden auch Legierungen spektroskopisch geprüft.

Die röntgenographische Untersuchung der Legierungen ergab das Bestehen von insgesamt vier intermediären Kristallarten, von denen

[9] *E. R. Jette* und *E. Fetz*, Metallwirtsch. **14**, 165 (1935).
[10] *D. Hanson, E. S. Sandford* und *H. Stevens*, J. Inst. Met. London **55**, 117 (1934).
[11] *F. Lihl*, Z. Metallkunde **46**, 434 (1955).
[12] *F. Lihl* und *A. Demel*, Z. Metallkunde **43**, 307 (1952).
[13] *F. Lihl*, Arch. Eisenhüttenwes. **25**, 475 (1954).
[14] *F. Lihl* und *P. Jenitschek*, Z. Metallkunde **45**, 686 (1954).
[15] *F. Lihl* und *E. Buhl*, Z. Metallkunde, im Druck.
[16] *F. Lihl* und *E. Weisbier*, Z. Metallkunde **46**, 579 (1955).
[17] *F. Lihl* und *H. Nowotny*, Z. Metallkunde **44**, 359 (1953).

drei mit den bereits bekannten Phasen β, γ und δ identisch sind. Die vierte, neu aufgefundene Phase wurde wegen der Ähnlichkeit ihres Röntgeninterferenzdiagrammes mit dem Diagramm der δ-Phase mit δ_1 bezeichnet. Röntgenogramme der intermediären Phasen sind in Abb. 1 wiedergegeben.

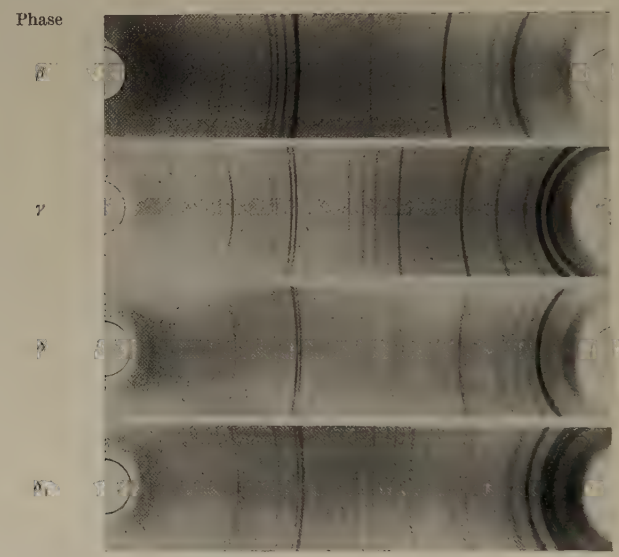


Abb. 1. *Debye-Scherrer*-Diagramme der intermediären Phasen des Systems Nickel—Zinn, aufgenommen mit Cr-K-Strahlung.

Der Aufbau der untersuchten Legierungen geht aus Tabelle 1 hervor:

Tabelle 1. Röntgenographisch festgestellte Phasen in Nickel-Zinn-Legierungen.

Gewichts-% Sn	Phasen	Gewichts-% Sn	Phasen	Gewichts-% Sn	Phasen
0	α	52	$\beta + \gamma$	68,3	δ
4	$\alpha + (\beta)$	55	$(\beta) + \gamma$	68,7	δ
10	$\alpha + \beta$	56	γ	69	$\delta + (\delta_1)$
15	$\alpha + \beta$	57	γ	70	$\delta + \delta_1$
20	$\alpha + \beta$	58	γ	70,3	$\delta + \delta_1$
35	$\alpha + \beta$	59	γ	70,7	$(\delta) + \delta_1$
38	$\alpha + \beta$	60	γ	71	δ_1
39	$(\alpha) + \beta$	62	$\gamma + (\delta)$	72	$\delta_1 + (\mathrm{Sn})$
40	β	63	$\gamma + \delta$	73	$\delta_1 + \mathrm{Sn}$
41	$\beta + (\gamma)$	64	$\gamma + \delta$	75	$\delta_1 + \mathrm{Sn}$
42	$\beta + \gamma$	65	$\gamma + \delta$	77	$\delta_1 + \mathrm{Sn}$
45	$\beta + \gamma$	66	$\gamma + \delta$	80	$\delta_1 + \mathrm{Sn}$
48	$\beta + \gamma$	67	$\gamma + \delta$	100	Sn
50	$\beta + \gamma$	68	$(\gamma) + \delta$		

Die quantitative Auswertung der Röntgenogramme läßt folgende Aussagen über die Homogenbereiche der Phasen zu (diese Angaben gelten auf Grund der Ergebnisse von Wärmebehandlungsversuchen für das Temperaturgebiet zwischen 300 und 400° C):

α-Phase: Da im Röntgenogramm der Legierung mit 4% Zinn bereits die intensivsten Interferenzen der β-Phase deutlich nachweisbar sind, muß auf eine sehr geringe Löslichkeit des Zinns im Nickel geschlossen werden. Sie dürfte, in Übereinstimmung mit den Angaben des Schrifttums, bei rund 1% Zinn liegen.

β-Phase: Der Homogenbereich dieser Phase ist sehr eng und bleibt vermutlich auf die stöchiometrische Zusammensetzung Ni_3Sn (40 Gew.-%

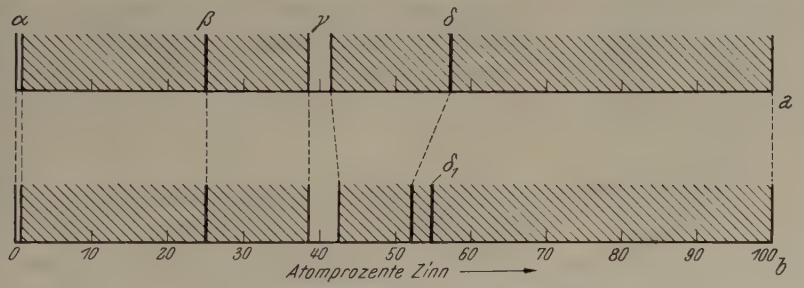


Abb. 2. Phasengrenzen im System Nickel—Zinn,
a) nach dem Schmelzdiagramm, b) nach dem Amalgamverfahren.

bzw. 25 At.-% Zinn) beschränkt. Die Abmessungen der hexagonalen Elementarzelle wurden zu $a = 5{,}273\ kXE$ und $c = 4{,}244\ kXE \left(\frac{c}{a} = 0{,}805\right)$ ermittelt.

γ-Phase: Die Bestimmung der Gitterkonstantenänderung im Homogenbereich ergab als Grenzen 56 bzw. 60 Gew.-% Zinn. Die diesen Grenzen entsprechenden Gitterkonstantenwerte betragen:

für die Legierung mit 56 Gew.-% (38,6 At.-%) Zinn:

$$a = 4{,}104_0\ kXE,\ c = 5{,}177_1\ kXE,\ \frac{c}{a} = 1{,}261;$$

für die Legierung mit 60 Gew.-% (42,5 At.-%) Zinn:

$$a = 4{,}035_2\ kXE,\ c = 5{,}105_3\ kXE,\ \frac{c}{a} = 1{,}265.$$

δ-Phase: Der Homogenbereich dieser Phase umfaßt höchstens 0,5%, als mittlere Lage kann 68,5 Gew.-% (51,8 At.-%) Zinn angenommen werden. Das Röntgenogramm dieser Phase ist identisch mit dem einer Schmelzlegierung mit 71 Gew.-% Zinn und entspricht vollständig der von *H. Nowotny* und *K. Schubert* bestimmten Ni_3Sn_4-Struktur.

δ_1-Phase: Auch der Homogenbereich dieser neuen Phase ist sehr eng, da das Röntgenogramm der Legierung mit 70,7 Gew.-% Zinn noch deutlich die Interferenzen der δ-Phase erkennen läßt, während die Legierung mit 72 Gew.-% Zinn bereits freies Zinn enthält. Somit kann die Zusammensetzung der δ_1-Phase mit 71 Gew.-% (54,8 At.-%) Zinn festgelegt werden.

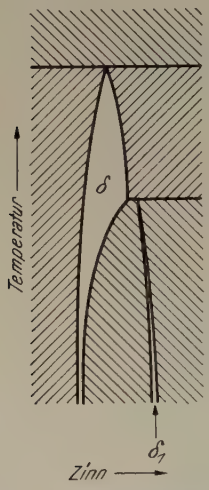


Abb. 3. Teil aus dem Zustandsdiagramm Nickel—Zinn im Bereich der δ- und δ_1-Phase (schematisch).

In Abb. 2 sind die eigenen Ergebnisse einem isothermen Schnitt durch das Schmelzdiagramm, entsprechend einer Temperatur unter 400° C, gegenübergestellt. Demnach besteht bis etwa 50 At.-% Zinn ausgezeichnete Übereinstimmung, während im Gebiet der zinnreicheren Legierungen bedeutende Abweichungen zu erkennen sind. Die δ-Phase liegt nicht bei 73 Gew.-% (57,2 At.-%) Zinn, sondern bei 68,5 Gew.-% (51,8 At.-%) Zinn, somit nahe der Zusammensetzung NiSn. Außerdem wurde eine neue Phase δ_1 aufgefunden, die, wie die Röntgenogramme der Abb. 1 zeigen, der δ-Phase wohl strukturell ähnlich, jedoch keineswegs mit ihr identisch ist. Legierungen zwischen δ und δ_1 sind einwandfrei heterogen.

Die Existenz zweier δ-Phasen wird auch durch die Tatsache erhärtet, daß ihre Eigenschaften, wie Härte, Bruchaussehen und Farbe, deutlich verschieden sind. Ferner neigt die δ_1-Phase mehr zur Grobkornbildung als die δ-Phase.

Die δ_1-Phase bleibt, wie orientierende Untersuchungen lehrten, auch nach langdauernder Wärmebehandlung bei Temperaturen bis 600° C, bestehen. Allerdings tritt dabei, wie die Tabelle 2 erkennen läßt, eine Änderung der Homogenbereiche sowohl der δ- wie auch der δ_1-Phase ein.

Tabelle 2. Aufbau von Legierungen im Bereiche der δ- und δ_1-Phase bei 600° C.

Gewichts-% Sn	Phasen
68	$\gamma + \delta$
68,7	δ
70	δ
71	$\delta_1 + (\mathrm{Sn})$
72	$\delta_1 + \mathrm{Sn}$
73	$\delta_1 + \mathrm{Sn}$

Während die nickelreiche Grenze der δ-Phase, wie aus einem Intensitätsvergleich der γ-Interferenzen vor und nach der Wärmebehandlung geschlossen werden kann, nur eine geringfügige Verlagerung gegen die Zinnseite des Zustandsdiagrammes erfährt, beträgt diese Verschiebung bei der an Zinn gesättigten Grenze dieser Phase mehr als 1%. Der Homogenbereich der δ-Phase wird daher mit steigender Temperatur breiter; er reicht bei 600° C von 68,5 bis 70 Gew.-% Zinn. Diese Verbreiterung des Homogenbereiches mit

steigender Temperatur äußert sich auch in deutlichen Linienverschiebungen im Röntgenbild.

Die δ_1-Phase hingegen erleidet unter Verengung ihres Homogenbereiches eine Verschiebung um rund 0,5% gegen niedrigere Zinngehalte. Ihre Zusammensetzung ändert sich von 71 Gew.-% bei 400° C auf etwa 70,5 Gew.-% bei 600° C. Der heterogene Bereich $\delta + \delta_1$ schrumpft damit von 2,5% auf nur 0,5% zusammen. Es kann daher angenommen werden, daß das Existenzgebiet der δ_1-Phase nicht mehr weit über 600° C hinausreicht und daß schließlich diese Phase inkongruent unter Umsetzung in δ schmilzt, wie dies die schematische Skizze der Abb. 3 veranschaulicht.

Abschließend sei bemerkt, daß die δ_1-Phase bereits beim Mischen von Nickelamalgam mit flüssigem Zinnamalgam durch direkte Reaktion des im Quecksilber gelösten Zinns mit $NiHg_4$ bei Raumtemperatur gebildet wird. An ihrem Aufbau ist jedoch kein Quecksilber beteiligt; die Legierung ist quecksilberfrei.

Über Belüftungselemente*.

Von

Heribert Grubitsch, Graz.

Experimenteller Teil **Tenho Sneck**, Helsinki.

Mit 5 Abbildungen.

Aus den Instituten für Anorganisch-chemische Technologie der Technischen Hochschulen Graz und Helsinki.

(Eingelangt am 4. August 1955.)

Diskussion der Forderungen, die sich ergeben, wenn man die Eisenkorrosion in neutralen belüfteten Elektrolytlösungen als reinen diffusionskontrollierten Vorgang, entsprechend dem 1. *Fick*schen Gesetz betrachtet: Das 1. *Fick*sche Gesetz ist nur dann anwendbar, wenn sich *unter sonst konstanten Bedingungen* (Elektrolyt, Widerstand, Elektrodenmaterial) die Variablen Oberfläche, Konzentration des Depolarisators, Dicke der Diffusionszone, ändern. Die Diffusionsstromstärke gehorcht in dem untersuchten Fall dem *Ohm*schen Gesetz; sie ist stark von dem Bearbeitungszustand der Kathode abhängig. Rechnet man die kathodischen Gewichtsverluste auf Coulombs um, so ist die Summe aus der gemessenen und der berechneten Strommenge konstant; ein Hinweis, daß die depolarisierende Sauerstoffmenge konstant und der Gewichtsverlust an der Kathode ebenfalls durch Sauerstoffdepolarisation erfolgt sein muß.

In neutralen wäßrigen Lösungen wird die Korrosion des Eisens als rein elektrochemischer Vorgang über Belüftungselemente betrachtet. In letzter Zeit hat *Wickert*[1, 2] wiederholt darauf hingewiesen, daß die Korrosion von der Aktivitätshöhe der Elektroden abhängt. Er nimmt an, daß auch in NaCl-Lösungen neben der elektrochemischen Korrosion

* Herrn Prof. Dr. *A. Klemenc* zum 70. Geburtstag gewidmet.

[1] *K. Wickert* und *H. Wiehr*, Werkst. Korr. **3**, 129 (1952); **2**, 165 (1951); **1**, 299 (1950).

[2] *K. Wickert*, Metalloberfl. **4**, A 181 (1950).

rein chemische Korrosion auftreten kann. Die Folgerungen von *Wickert* werden von *Masing*[3] und *Schikorr*[4] angegriffen[5].

Nimmt man an, daß die Korrosionsgeschwindigkeit durch die Diffusionsgeschwindigkeit des Sauerstoffes zu den Kathodenflächen bestimmt wird[6–9], so sollte die Größe des Diffusionsstromes i (und damit auch der anodischen Korrosionsgeschwindigkeit) nach dem 1. *Fick*schen Gesetz durch

$$i = \frac{nFDO\,(C - C_0)}{\delta} \qquad (1)$$

gegeben sein. In dieser Formel bedeuten n die Anzahl der umgesetzten Elektronen ($N = 4$), F die *Faraday*sche Zahl, D den *Diffusions*koeffizienten des Depolarisators, O die *Oberfläche*, C die Konzentration des Depolarisators in der Masse der Flüssigkeit, C_0 jene an der Oberfläche der Kathode und δ die Dicke der Diffusionszone.

Bei genügend kleinem Widerstand der Zelle nimmt man an, daß $C_0 = 0$ wird, daß somit aller an die Kathode zudiffundierende Sauerstoff verbraucht wird[6].

Auf Grund dieser Annahmen sollte die Stromlieferung in einer Diffusionszelle unabhängig sein:

1. von dem Widerstand der Zelle, 2. von der Zusammensetzung des Elektrolyten, 3. von der Art, Bearbeitung und Größe der Anode, 4. von der Art und dem Bearbeitungszustand des Kathodenmaterials.

Sie sollte nur abhängig sein:

5. von der Größe der Kathodenfläche und 6. von der Konzentration C des Depolarisators.

Ad 1: Widerstand.

Über die Abhängigkeit der Größe des Diffusionsstromes von dem Widerstand liegen u. a. Messungen von *Grubitsch*[10, 11] an den Zellen

$$+\ \text{Pt/0,1 n NaCl, luftgesättigt/Fe} -;\ r_i = 2{,}5\,\Omega^{10}, \qquad (2)$$

$$+\ \text{Pt/0,1 n NaCl, luftgesättigt/(ges. KCl)/ges. CdSO}_4\text{/Cd} -;\ r_i = 77\,\Omega^{11}, \qquad (3)$$

---

[3] *G. Masing*, Arch. Metallk. **3**, 343 (1949).
[4] *G. Schikorr*, Metalloberfl. **5**, A 93, A 96 (1951).
[5] *K. Wickert*, Metalloberfl. **5**, A 94, A 96 (1951).
[6] *W. J. Müller*, Korr. Metallsch. **13**, 144 (1937); **16**, 1 (1940); **18**, 1 (1942).
[7] *W. Machu*, Arch. Metallk. **3**, 1 (1949).
[8] *F. Tödt*, Z. Elektrochem. **34**, 586, 852 (1928).
[9] *U. R. Evans*, Metallic Corrosion, Passivity and Protection, S. 274ff. London: Arnold. 1946.
[10] *H. Grubitsch*, Proc. Intern. Sympos. Reactivity of Solids Gothenburg, S. 889 (1952).
[11] *H. Grubitsch*, Werkst. Korr. **5**, 500 (1954).

von *G. M. Akimow*[12] an der Zelle

$$+ \text{Cu}/3\%\ \text{NaCl}/\text{Zn} - \qquad (4)$$

vor. Die Diffusionsstromstärke in ruhenden Elektrolyten war bei (2) von 0 bis 30 Ω konstant; bei 1000 Ω war die Stromstärke auf die Hälfte abgesunken.

Bei (3) war die Stromstärke bis 2000 Ω, bei (4) zwischen 20 und 1500 Ω konstant.

Als besonderer Typus von Diffusionszellen sind die „*Evans-Zellen*" zu betrachten[9], die als reine Sauerstoff-Konzentrations-Zellen aufzufassen sind. Derartige Zellen fordern größtes praktisches Interesse, da angenommen wird, daß die Eisenkorrosion in neutralen Elektrolyten vorwiegend über derartige Belüftungszellen erfolgt. Vorausgesetzt, daß der äußere und innere Widerstand der Zelle gering ist, und daß alle Teile der belüfteten Elektrode gut mit Sauerstoff versorgt sind, wird gefunden, daß die Korrosion der belüfteten Elektrode geringer ist als jene der unbelüfteten Elektrode[13]. *Evans* und Mitarb.[14] fanden, daß der experimentell bestimmte und der aus den Strommessungen berechnete Gewichtsverlust der (unbelüfteten) Anode innerhalb 2,5 Fehler-% übereinstimmt.

An Zellen

$$+ \text{Fe}/0{,}1\text{ n NaCl, } O_2/0{,}1\text{ n NaCl, } N_2/\text{Fe} - \qquad (5)$$

stellten *Wickert* und *Wiehr*[1] fest, daß die Stromdichte im Bereiche von 10 bis 200 Ω Gesamtwiderstand sehr stark abfällt; daß hier also überhaupt *keine widerstandsunabhängige konstante Stromstärke* beobachtet werden kann, und *W. Tödt*[8] stellte vor langem fest, daß die Stromstärke anscheinend vom Ohmschen Gesetz unabhängig sei.

Ad 2: Elektrolytzusammensetzung.

Es ist seit langem bekannt, daß Inhibitoren nicht nur die Entladungsreaktion von Wasserstoffionen, sondern auch die Ionisierungsreaktion von Sauerstoff verzögern können. *H. Grubitsch* und Mitarb.[15] beobachteten an Zellen mit luftgesättigtem Elektrolyten

$$+ \text{Pt}/0{,}1\text{ n NaCl} + 0{,}01\text{ m Phosphatpuffer}/\text{Fe} - \ (20^\circ\text{ C}), \qquad (6)$$

$$+ \text{Pt}/0{,}1\text{ n NaCl} + 0{,}01\text{ m Acetatpuffer}/\text{Fe} - \ (20^\circ\text{ C}), \qquad (7)$$

[12] *G. W. Akimow, S. A. Wruzewitsch* und *H. B. Clark*, Korr. Metallsch. **11**, 145 (1935).

[13] *U. R. Evans*, J. Inst. Metals **30**, 260 (1923).

[14] *U. R. Evans, L. C. Bannister* und *S. C. Britton*, Proc. Roy. Soc. London, Ser. A **131**, 355 (1931).

[15] *H. Grubitsch, E. Voutilainen* und *H. Väyrynen*, Werkst. Korr. **1**, 477 (1950).

daß die Gesamtkorrosion in Zelle (6) bei pH = 8 etwa 12- bis 15mal größer ist als der geflossenen Strommenge entspricht und daß die mittlere Diffusionsstromdichte von 4,7 μA/cm² nur etwa $^1/_{40}$ der zu erwartenden theoretischen Stromdichte ($2 \cdot 10^{-4}$ A/cm², δ = 0,01 cm) betrug.

In Zelle (7) betrug die Gesamtkorrosion bei pH = 8 etwa das 1,9fache des gemessenen Diffusionsstromes (85 μA/cm²), der selbst etwa der Hälfte der zu erwartenden theoretischen Stromstärke (δ = 0,01 cm) entsprach.

Der Diffusionsstrom ist daher weitgehend von der Zusammensetzung des Elektrolyten, speziell von der Anwesenheit von Inhibitoren sowie vom pH-Wert abhängig[1].

Ad 3: Anode.

E. Herzog[16] stellte fest, daß die Stromstärke in der Zelle

$$+ \text{Cu/0,5 n NaCl/Zn} -$$

um etwa 75% abnahm, wenn die *Anoden*fläche auf $^1/_{300}$ ihres ursprünglichen Wertes verringert wurde. *Grubitsch*[10, 11, 17] untersuchte den Diffusionsstrom in Zellen

$$+ \text{Pt/0,1 n Elektrolyt, luftgesättigt/(unpolarisierbare Anode)} - \qquad (8)$$

in Abhängigkeit vom pH-Wert im Katholyt und mit unpolarisierbaren Anoden (ges. $CuSO_4$/Cu, ges. NaCl/Bi, ges. $CdSO_4$/Cd, ges. $ZnSO_4$/Zn) und kam zu dem Ergebnis, daß der Logarithmus des Diffusionsstromes linear vom pH-Wert abhängt (wenn kein Inhibitoreffekt auftritt) und ferner, daß der Diffusionsstrom anscheinend proportional der aktuellen Potentialdifferenz in der arbeitenden Zelle ist.

Bezüglich des Einflusses des pH-Wertes kommen *Wickert* und *Wiehr*[1] zu quantitativ anderen Ergebnissen; jedoch wurde ebenfalls ein starker pH-Einfluß festgestellt.

Auch die Forderung 3 ist daher in der oben gegebenen allgemeinen Form nicht gültig.

Ad 4: Kathode.

Nach *Tödt*[8] ist die Wasserstoffüberspannung an verschiedenen Kathodenmetallen ohne Einfluß auf die Diffusionsstromstärke, während *Tomashow*[18] an Zellen

$$+ \text{Kathode/3\% NaCl, belüftet/Zn} - \qquad (9)$$

im Gegensatz zu *Tödt*[8] feststellt, daß der Diffusionsstrom stark von dem Kathodenmaterial abhängig ist und daß die Abnahme der Diffusions-

[16] *E. Herzog*, Diss. Univ. Lille (1932); Korr. Metallsch. 8, 288 (1932).
[17] *H. Grubitsch*, Mh. Chem. 83, 549 (1952).
[18] *N. D. Tomashow*, C. r. acad. sci. USSR. 52, 601 (1946); Chem. Abstr. 41, 2340 (1947).

stromdichte mit der Zunahme der Überspannung der Sauerstoff-Ionisierung an der Kathode parallel geht. Weiter hat *Tomashow*[19] den Kathodenprozeß an einer Eisenelektrode durch Aufnahme von Stromspannungskurven in 0,5 n NaCl, 0,01 n Na_2CO_3, 0,01 n $NaHCO_3$ mit einem pH-Wert von etwa 9 untersucht, und fand, daß bei Sauerstoffdepolarisation bis zu einer Stromdichte von 1 mA/cm² die *Ionisierung* des Sauerstoffs, ober 1 mA/cm² die Diffusion des Sauerstoffs geschwindigkeitsbestimmend seien. Diese Feststellungen stehen mit den allgemeinen Erfahrungen, siehe z. B.[10, 11], in Widerspruch. Bei niedrigohmigen Zellen ist die Depolarisationsstromstärke sehr stark von der Elektrolytbewegung abhängig; die Elektrodenreaktion ist daher ein diffusionskontrollierter Vorgang[20]. Hierher gehört auch die Feststellung, daß in Zellen mit Platinkathoden, durch deren Elektrolyt andauernd ein gereinigter Luftstrom durchgeleitet wurde, ein stundenlang andauernder Abfall der Stromstärke feststellbar ist, der auf eine Aktivitätsverminderung der Platinkathode zurückzuführen sein dürfte[21].

Von Wichtigkeit ist die Feststellung, daß die Stromlieferung von *Evans*-Zellen sehr stark von dem Zustand der *Oberflächenbearbeitung* (Oberflächenaktivität) der Elektroden abhängt: Der Depolarisationsstrom wird durch eine *gefeilte Kathode erniedrigt*, durch eine *gefeilte Anode erhöht*[1] (1952), wenn man diese Werte mit jenen vergleicht, die mit *geschliffenen* Kathoden bzw. Anoden erhalten wurden.

Ad 5: Größe der Kathodenfläche.

Herzog[16] sowie *Tödt*[8] stellten fest, daß sich die Stromstärke proportional der Kathodenfläche verhält. *Marković*[22] kommt zu dem Schluß, daß für den Depolarisationsvorgang nur ein Teil der Platinfläche verfügbar ist, so daß die Stromstärke proportional $(F - a)$ ansteigt, wobei F die Fläche der Kathode, a eine Konstante bedeuten.

Ad 6: Konzentration des Depolarisators.

Über den Konzentrationseinfluß bei der Sauerstoffdepolarisation liegen ausgedehnte Untersuchungen von *Tödt* vor[23], welcher zwischen 3 γ/l und 10 mg/l O_2 eine nahezu lineare Abhängigkeit des Diffusionsstromes festzustellen glaubt. Im Gegensatz hierzu findet *Haase*[24] keine lineare Beziehung zwischen Depolarisationsstrom und Sauerstoffgehalt

[19] *N. D. Tomashow*, C. r. acad. sci. USSR. **32**, 203 (1941); Chem. Abstr. **37**, 835 (1943).
[20] *H. Grubitsch*, Z. Metallkunde (1955), im Erscheinen.
[21] *H. Grubitsch*, Werkst. Korr. **2**, 85 (1951).
[22] *T. Marković*, Werkst. Korr. **5**, 121 (1954).
[23] *F. Tödt*, Z. Elektrochem. **54**, 485 (1950).
[24] *L. W. Haase*, Werkst. Korr. **1**, 129 (1950).

und auch *Freier, Tödt* und *Wickert*[25] geben bei der Beschreibung ihres selbstschreibenden Sauerstoff-Meßgerätes, das auf dem Prinzip der Messung des Sauerstoff-Depolarisationsstromes in einer Durchflußzelle beruht, eine *gekrümmte* Eichkurve an. Die Sauerstoffbestimmungsmethode von *Tödt* ist nach *Werner*[26] nicht zuverlässig; eine Feststellung, über die man sich nicht wundern wird, wenn man die vielen Beeinflussungsmöglichkeiten des Depolarisationsstromes berücksichtigt. Schließlich kann nach *Haase*[27] die Konzentration von *atomarem* Sauerstoff in einem Elektrolyten mittels der Kombination Cu/Pt gemessen werden.

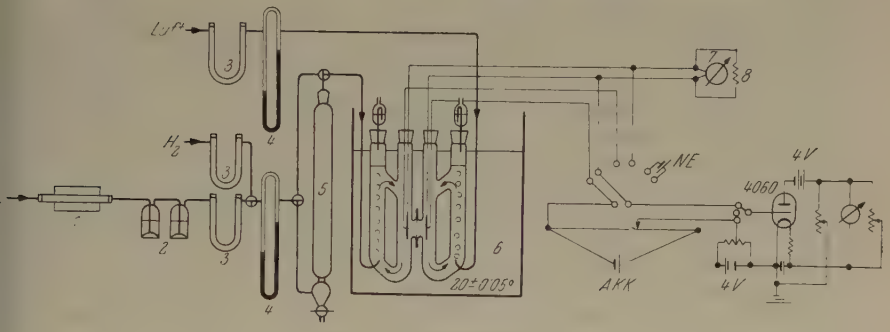


Abb. 1. Apparaturschema.

Auf Grund der in den Punkten 1 bis 6 zusammengestellten Ergebnisse verschiedener Autoren kann man das Verhalten einer Belüftungszelle in verschiedenen Elektrolyten *nicht* durch die *Fick*sche Diffusionsformel beschreiben. Dieselbe ist offenbar nur dann anwendbar, wenn sich *unter sonst konstanten* Bedingungen (Elektrolyt, Widerstand, Elektrodenmaterial) die Variablen der Gl. (3) ändern. Der experimentell erfaßbare Diffusionsstrom ist je nach Widerstand, pH- und Elektrolytzusammensetzung wesentlich kleiner als der theoretische Wert aus der *Fick*schen Diffusionsformel, der praktisch kaum erreicht wird.

Zur weiteren Aufklärung des Verhaltens von Diffusionszellen wurde der Einfluß von *gefeilten* bzw. *geschliffenen* Elektrodenoberflächen auf Diffusionszellen untersucht. Abb. 1 zeigt schematisch die verwendete Apparatur.

Die Zelle bestand aus einem Anoden- und einem Kathodenraum, die durch eine Cellophanhaut voneinander getrennt waren. Gereinigter Stickstoff (Eisenspäne 800° (*1*), 2 Waschflaschen mit alkal. Pyrogallollösung (*2*), 1 U-Rohr mit A-Kohle und Natronkalk (*3*), Kupferturm[28, 29] (*5*)) bzw. ge-

[25] *R. Freier, F. Tödt* und *K. Wickert*, Chem. Ing. Techn. **1951**, 325.
[26] *M. Werner*, Werkst. Korr. **3**, 347 (1952).
[27] *L. W. Haase*, Arch. Metallk. **3**, 96 (1949); **1**, 259 (1947).
[28] *F. R. Mayer* und *G. Ronge*, Angew. Chem. **52**, 637 (1939).
[29] *R. Fricke* und *J. Kubach*, Z. Elektrochem. **53**, 76 (1949).

reinigte Luft wurden mit einer Geschwindigkeit von 1 l sec^{-1} (*4*) durch die Zellen geleitet und wälzten den Elektrolyten (je 300 ml Flüssigkeit) mit einer Geschwindigkeit von 3 cm sec^{-1} um. Die Zellentemperatur wurde in einem Wasserthermostaten (*6*) auf 20 ∓ 0,05° konstant gehalten.

Die Potentialmessung erfolgte mittels Ag/AgCl-Elektroden[30] in einer *Poggendorf*schen Kompensationsschaltung, wobei als Nullinstrument ein Röhrenvoltmeter (Philips 4060) verwendet wurde. Die Meßgenauigkeit betrug ∓ 1 mV. Die beiden Elektroden stimmten innerhalb der Meßgenauigkeit in dem belüfteten und sauerstofffreien Elektrolyten (0,1 n NaCl) überein[31]. Sämtliche in den Abb. 4, 5, 6 angegebenen Potentiale beziehen sich auf die Elektrode Ag/0,1 n NaCl, die gegen die n-Wasserstoffelektrode das Potential + 0,288 V besitzt.

Die Strommessung (∓ 2%) erfolgte mittels eines Spiegelgalvanometers (*7*) (Kipp A 50 Kc), das mit 0,5 Ω (*8*) geshuntet war. Der äußere Widerstand der Zelle betrug daher 0,5 Ω. Der innere Widerstand der Zelle wurde mittels einer Wechselstrombrücke gemessen. Die Strommenge wurde durch graphische Integration der Stromstärke-Zeitkurve mit einer Genauigkeit von ∓ 3% bestimmt. Die Elektrodenoberfläche betrug je 10 ± 0,2 cm^2; die Versuchsdauer betrug 10 Stdn.

Die Elektroden wurden entweder auf 6/0 geschliffen (schwedisches Baskarp-Schmirgelpapier) oder grob gefeilt (30 Feilstriche/cm) und vor dem Versuch 12 bis 16 Stdn. im Exsikkator ruhen gelassen[32]. Nach den Versuchen wurde der Gewichtsverlust der Elektroden bestimmt (± 0,2 mg), nachdem dieselben mit einem Gemisch von 20% MgO + 80% SiO_2 (10000-Maschen-Sieb)[33] gereinigt wurden.

Die Reproduzierbarkeit der Versuche (es wurden je 2 bis 3 Parallelversuche durchgeführt) war im allgemeinen zufriedenstellend und betrug ∓ 5%.

A. Einfluß des äußeren Widerstandes.

Gefeilte Armco-Eisen-Elektroden wurden in einer Kette

$$+ \text{ Fe/0,1 n NaCl, Luft/0,1 n NaCl} + \text{0,05 n NaAc, } N_2/\text{Fe} -$$

untersucht; Tabelle 1 und Abb. 2 geben die Versuchsergebnisse wieder. Der Elektrolyt NaCl + Na-Acetat wurde gewählt, um den Einfluß einer pH-Änderung während des Versuches durch Pufferwirkung möglichst auszuschließen.

Wie aus Abb. 2 ersichtlich, fällt, in Übereinstimmung mit *Wickert* und *Wiehr*[1], der Diffusionsstrom mit Einschalten eines äußeren Widerstandes beträchtlich ab. Aus der Übereinstimmung der Werte der Kolonnen VI und VII sowie VIII und IX folgt, daß die Zelle *dem Ohmschen Gesetz gehorcht* und daß durch die Änderung des äußeren Widerstandes *keine größeren Änderungen* in dem inneren Widerstand des Systems aufzutreten scheinen[1]. Die Versuche sollen in dieser Richtung fortgesetzt werden.

[30] *A. S. Brown*, J. Amer. Chem. Soc. **56**, 646 (1934).
[31] *E. Güntelberg*, Z. physik. Chem. **123**, 199 (1926).
[32] *H. Grubitsch* und *H. Väyrynen*, Werkst. Korr. **2**, 362 (1951).
[33] *K. Wickert*, Arch. Metallk. **1**, 251 (1947).

Tabelle 1. Einfluß des äußeren Widerstandes auf eine Zelle.

Armco-Eisen gefeilt/0,1 n NaCl, 0,05 n NaAc, Luft/0,1 n NaCl, 0,05 n NaAc, N_2/Armco-Eisen gefeilt —; $R_i = 85\,\Omega$.

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX
R_a Ω	i mA	ε_{Fe_L/Ag_L} mV	ε_{Fe_N/Ag_N} mV	ε_{Fe_L/Fe_N} mV	ε_{Ag_L/Ag_N} mV	$i\,R_i$ mV	△ (IV — III) mV	$i\,(R_a + R_i)$ mV
0	0,635	351	413	0	58	54	62	54
20	0,590	346	415	10	55	50	69	62
40	0,550	345	416	23	55	47	71	69
60	0,500	344	420	31	45	43	76	73
80	0,475	340	420	37	43	40	80	77
100	0,430	333	424	42	41	37	91	80
200	0,335	332	430	66	31	28	98	95
300	0,275	329	436	80	27	23	107	105
400	0,230	328	438	93	18	20	110	112
500	0,195	326	441	97	14	17	115	115
600	0,170	329	443	102	12	14	114	116
700	0,150	332	445	105	10	13	113	118
800	0,135	331	447	110	8	11	116	119
900	0,125	333	450	112	8	11	117	122
000	0,110	333	452	115	6	9	119	119

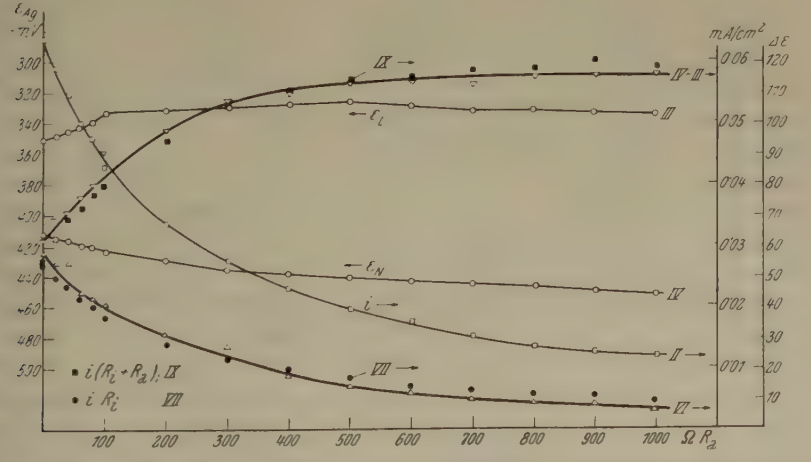


Abb. 2. Einfluß eines äußeren Widerstandes auf die Zelle. + Fe/0,1 n NaCl, 0,05 n NaAc, Luft/0,1 n NaCl, 0,05 n NaAc, N_2/Fe-, Elektroden gefeilt, $r_i \sim 85$ Ohm; 20° C.

B. Einfluß des Bearbeitungszustandes der Elektroden.

Weiters wurde der Einfluß des Bearbeitungszustandes der Elektroden auf eine Belüftungszelle

+ Fe/0,1 n NaCl, Luft/0,1 n NaCl, N_2/Fe

Tabelle 2. Einfluß der Bearbeitung der Elektrodenoberfläche auf eine Zelle.

+ Fe/0,1 n NaCl, Luft/0,1 n NaCl, N_2/Fe —, R_i 100 Ω, 20° C.

Nr.	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII
	Oberfläche		Gewichtsverlust							pH		
	Kathode	Anode	gewogen Anode mg	berechnet Cb × 0,289 mg	Differenz III—IV mg	Gew.-Verlust Kathode mg	Coulombs (10 Stdn.)	Mittel	$\bar{i}$ pA/cm²	vor	nach Versuch Kathode	nach Versuch Anode
1	6/0	6/0	11,1	9,9	1,2	1,1	34,4	32,5	90	6,15	7,95	6,35
2	6/0	6/0	10,0	8,8	1,2	3,0	30,6			6,3	7,5	6,4
3	6/0	gefeilt	12,2	11,2	1,0	1,2	38,9	36,6	100	6,3	8,2	6,7
4	6/0	gefeilt	11,0	9,9	1,1	1,0	34,4			6,5	8,2	6,4
5	gefeilt	6/0	4,9	4,3	0,6	6,9	14,8	17,7	49	6,3	7,7	6,1
6	gefeilt	6/0	6,7	5,9	0,8	5,6	20,5			6,2	7,7	6,6
9	gefeilt	gefeilt	6,4	5,6	0,8	5,2	19,4	20,5*	57*	6,9	7,7	6,0
10	gefeilt	gefeilt	6,4	5,5	0,9	6,9	19,1			6,2	7,4	5,8

* Mittel aus 4 Versuchen.

untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 und Abb. 3 zusammengefaßt, wobei die Stromstärkekurven infolge größerer Streuungen nur schematisch wiedergegeben werden. Trotz dieser Streuungen waren die Coulombwerte der Parallelproben auf ∓ 5% übereinstimmend.

Ferner wurden einige orientierende Versuche über den Einfluß der Oberflächenbearbeitung auf Zellen

+ Pt/0,1 n NaCl, Luft/0,1 n NaCl, N_2/Fe,

+ Pt/0,1 n NaCl, Luft/0,1 n NaCl, Luft/Fe

durchgeführt, deren Ergebnisse in Tabelle 3 und den Abb. 4, 5 niedergelegt sind.

Faßt man die Ergebnisse dieser Untersuchungen zusammen, so folgt:

1. Die *gefeilten Eisenkathoden* sind gegenüber den *geschliffenen* Eisenkathoden deutlich unedler und die anfängliche Potentialdifferenz von etwa 40 mV *erhöhte* sich im Verlaufe der 10stündigen Versuche auf 90 mV. Bei den *gefeilten Eisenanoden* war das Anfangspotential um etwa 60 mV unedler als die geschliffenen Eisenanoden. Im Verlauf der

Versuche traten starke Potentialstreuungen (∓ 20 mV) auf. Falls überhaupt eine reale anodische Verunedelung des Potentials besteht, so beträgt diese etwa 20 bis 25 mV.

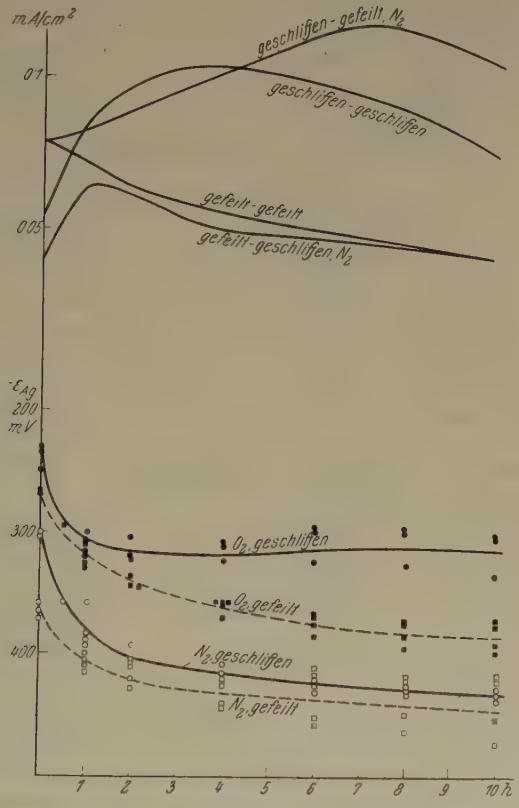


Abb. 3. Einfluß der Bearbeitung der Elektrodenoberfläche auf eine Zelle. + Fe/0,1 n NaCl, Luft/0,1 n NaCl, N_2/Fe-, $r_i \sim 100$ Ohm, 20° C (Tabelle 2).

2. Die geflossenen Coulombmengen gehen symbat, aber nicht streng proportional den gemessenen Potentialdifferenzen:

größte Pot. Diff. geschliffene Kathode—gefeilte Anode 36,6 Cb,
geschliffene Kathode—geschliffene Anode 32,5 Cb,
gefeilte Kathode—gefeilte Anode 20,5 Cb,
kleinste Pot. Diff. gefeilte Kathode—geschliffene Anode 17,7 Cb.

3. Der Gewichtsverlust der Anoden ist bei den gefeilten Kathoden wesentlich kleiner als der Gewichtsverlust bei den 6/0 geschliffenen Kathoden, obwohl man annehmen kann, daß die absolute geometrische Oberfläche

Tabelle 3. Einfluß der Bearbeitung der Elektrodenoberfläche.

+ Pt/0,1 n NaCl, Luft/0,1 n NaCl, N_2/Fe —, $R_i \sim 95\,\Omega$, 20° C.

Nr.	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI
	Oberfläche		Gewichtsverlust		Differenz III—IV mg	Coulombs (10 Stdn.)	Mittel	$\bar{i}$ pA/cm²	pH		
	Kathode Pt	Anode Fe	gewogen Anode mg	berechn. Cb×0,289					vor	nach Versuch Kathode	nach Versuch Anode
20	6/0	6/0	18,1	16,1	2	55,7	59,2	165	6,4	8,4	6,5
21	6/0	6/0	19,6	18,1	1,5	62,7			6,2	8,6	6,5
22	poliert	gefeilt	17,3	16,6	0,7	57,6	53,8	150	6,3	7,8	5,1
23	poliert	gefeilt	15,5	14,5	1,0	50,0			6,4	8,3	5,1
	+ Pt/0,1 n NaCl, Luft/0,1 n NaCl, Luft/Fe —, $R_i \sim 100\,\Omega$, 20° C.										
14	6/0	6/0	25,2	14,0	11,2	48,4	48,3	134	6,3	8,0	6,7
15	6/0	6/0	24,5	13,9	10,6	48,3			6,4	8,6	5,9
16	poliert	6/0	25,0	12,8	12,4	44,4	44,0	122	6,2	7,8	5,5
17	poliert	6/0	21,0	12,6	12,4	43,7			6,2	8,2	5,7
18	poliert	poliert	21,0	12,0	9,0	41,6	40,0	111	6,1	8,2	5,7
19	poliert	poliert	21,0	11,4	9,6	39,4			6,1	8,0	5,5

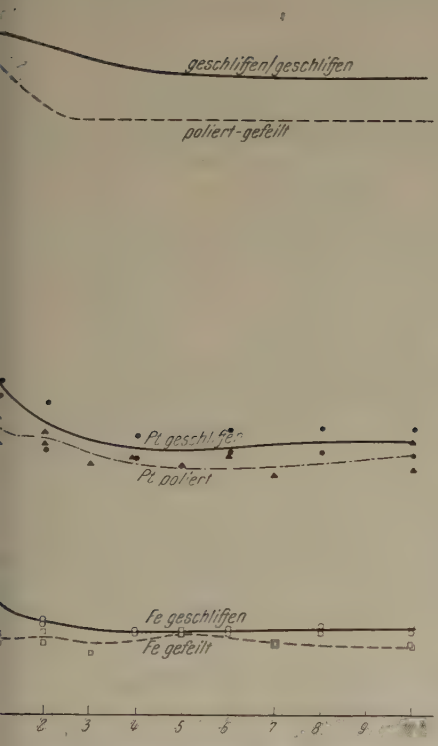
sich kaum ändern wird[34]. Bei den gefeilten Kathoden ist der kathodische Gewichtsverlust etwa gleich groß wie der anodische Gewichtsverlust. Letzterer ist von dem Bearbeitungszustand der Anoden unabhängig. Nimmt man an, daß der Gewichtsverlust an der Kathode ebenfalls durch Sauerstoffdepolarisation erfolgt ist, so kann man die Gewichtsverluste in Coulomb umrechnen (Tab. 4).

Der Mittelwert der Coulombmenge (I + III) aus diesen Bestimmungen beträgt 37,4 ∓ 1,9 Coulomb (die Grenzen als mittlere Abweichung gerechnet).

Daraus ist ersichtlich, daß alle Werte (sofern es erlaubt ist, auf so kleine Zahlenmengen die Gesetze der Statistik anzuwenden) innerhalb der erlaubten zufälligen Abweichungen liegen, also eine „natürliche Bevölkerung" dar-

[34] *O. Erbacher*, Z. Elektrochem. **53**, 67 (1949); **55**, 92 (1951).

stellen. Bei dieser Berechnung ist noch nicht berücksichtigt, daß für die Anodenreaktion der „Unterlokalelemente" auf der Kathode der Zelle eine bestimmte Fläche in Abzug gebracht werden muß. Rechnet man auf gleiche *effektive* Kathodenflächen um, so muß die Übereinstimmung noch besser werden. Die Rechnung ist allerdings praktisch nicht



4. Einfluß der Bearbeitung der Elektrodenoberauf die Zelle. + Pt/0,1 n NaCl, Luft/0,1 n NaCl, N_2/Fe-, $r_i \sim 95$ Ohm, 20° C (Tabelle 3).

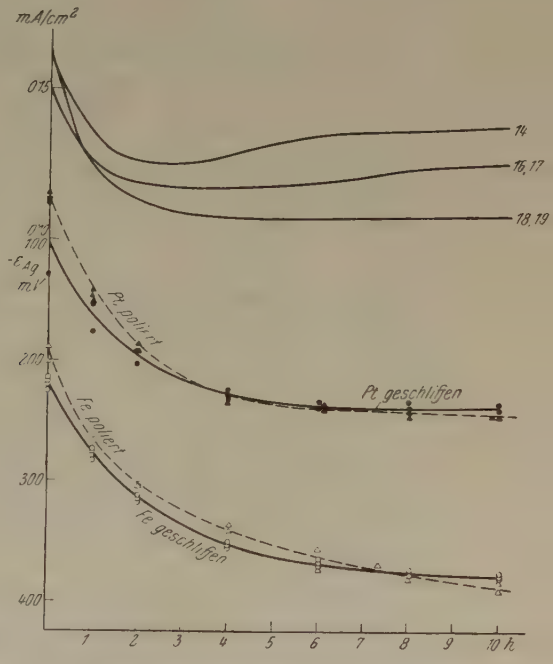


Abb. 5. Einfluß der Bearbeitung der Elektrodenoberfläche auf die Zelle. + Pt/0,1 n NaCl, Luft/0,1 n NaCl, Luft/Fe-, $r_i \sim 100$ Ohm, 20° C (Tabelle 3).

durchführbar, da man die Größe der Anodenfläche nicht berechnen kann. Aus diesen Überlegungen ist ersichtlich, daß man, entgegen den Anschauungen von *Wickert* und in Übereinstimmung mit *Evans* annehmen darf, daß auch die Korrosion der Kathoden durch gewöhnliche Belüftungselemente erfolgt.

Die konstante Differenz von etwa 1 mg zwischen den gewogenen und den aus den Coulombwerten berechneten Gewichtsverlusten (Tabelle 2, Spalte V) dürfte auf einen Restsauerstoffgehalt des Anolyten (0,3 mg O_2) zurückzuführen sein.

4. Die Beobachtung von *Wickert*, daß geschliffene Eisenkathoden passiv werden, konnte unter unseren Versuchsbedingungen nicht bestätigt werden. Es ist möglich, daß die Ausbildung der Oxydhaut von katalytischen Einflüssen des Schleifmaterials abhängt. Vielleicht wären die stark differierenden Angaben der Dicke der natürlichen Oxydschicht des Eisens durch derartige aktivierende Einflüsse[35, 32, 36] erklärlich. Auf die Entstehung amorpher Gemische von Metall und Metalloxyden beim Polieren hat *Lunn* hingewiesen[37].

Tabelle 4.

	I	II	III	IV = I + III
	Cb (gemess.)	Gew. Verl. Kath. mg	$\frac{\text{mgFe}}{0{,}289}$ = äquiv. Coulombs	Cb
1	34,4	1,1	3,2	37,6
2	30,6	3,0	8,7	39,3
3	38,9	1,2	3,5	42,4
4	34,4	1,0	2,9	37,3
5	14,8	6,9	18,8	33,6
6	20,5	5,6	16,2	36,7
9	19,4	5,2	15,0	34,4
10	19,1	6,9	18,8	37,9

5. In Stickstoff-Sauerstoff-Zellen mit Platin als Kathode tritt unter sonst gleichen Bedingungen eine wesentlich höhere Stromdichte (134 A/cm²) auf als an Eisenelektroden (90 A/cm²). Damit ist neuerlich der Einfluß des Kathodenmaterials auf den Depolarisationsvorgang festgestellt[22].

[35] *R. Schenck* und *H. Wesselbock*, Z. anorg. Chem. **184**, 39 (1929/30).
[36] *H. Grubitsch*, Finska Kemistsamf. Medd. **1951**, Nr. 1—2.
[37] *B. Lunn*, Z. Metallkunde **45**, 92 (1954).

Die Reduktion einiger flüchtiger Chloride unter den Bedingungen der elektrischen Entladung*.

Von
V. Gutmann.

Aus dem Institut für Allgemeine Chemie der Technischen Hochschule Wien.

(Eingelangt am 23. Juli 1955.)

Unter geeigneten Bedingungen einer elektrischen Gasentladung werden z. B. Titantetrachlorid durch Wasserstoff zu Titandichlorid[1] oder Phosphortrichlorid teilweise zu rotem Phosphor reduziert[2]. Unter ähnlichen Bedingungen wurden nun die Umsetzungen des Vanadin-IV-chlorids, Zinn-IV-chlorids, Antimon-V-chlorids und Arsen-III-chlorids studiert.

Vanadin-IV-chlorid wird dabei im wesentlichen zu Vanadin-III-chlorid reduziert. Das Reaktionsprodukt enthält aber kleinere Mengen Vanadindichlorid und möglicherweise etwas adsorbiertes Vanadin-IV-chlorid, so daß sich dieser Weg zur Reindarstellung kaum eignen dürfte.

Aus Gemischen von Arsentrichlorid bzw. Zinn-IV-chlorid oder Antimon-V-chlorid mit Wasserstoff wurden in der elektrodenlosen elektrischen Entladung die Elemente zunächst in Form eines schwarzen, an den Glaswänden der Entladungsröhre festhaftenden Metallspiegels abgeschieden. An diesem wuchsen im weiteren Verlaufe der Umsetzung größere Metallkristalle auf. Die in den Reaktionsprodukten aufgefundenen geringfügigen Chloridmengen können auf Adsorption entweder des entstehenden Chlorwasserstoffes oder von nicht reduziertem Metallchlorid zurückzuführen sein. Im Falle des Arsens konnte nachgewiesen werden, daß es sich um adsorbiertes Arsen-III-chlorid handelt. Dieses wird beim Erhitzen des Reaktionsproduktes im Vakuum oberhalb 370° abgegeben, wobei chloridfreies Arsen zurückbleibt. Da das chloridhaltige und das

* Herrn Professor Dr. *A. Klemenc* zum 70. Geburtstag gewidmet.

[1] *V. Gutmann, H. Nowotny* und *G. Ofner*, Z. anorg. Chem. **278**, 79 (1955).

[2] *V. Gutmann*, Mh. Chem. **86**, 98 (1955).

chloridfreie Produkt im Röntgendiagramm vollständig identisch sind und nur die Linien des Arsens zeigen, existiert die von *Besson* und *Fournier*[3] als Reaktionsprodukt von ähnlichen Versuchen vermutete Verbindung der Zusammensetzung $As_{11}Cl$ nicht. Außerdem wechselt der Chloridgehalt von Versuch zu Versuch und wurde stets niedriger gefunden, als für obige Zusammensetzung zu erwarten wäre.

Die Versuchsanordnung ist an anderer Stelle beschrieben worden[1]. Als einzige Verbesserung wurde ein 200-Watt-Sender verwendet, der es gestattete, die Entladung bei Drücken bis zu 6 Torr aufrechtzuerhalten.

Vanadintetrachlorid wurde durch Chlorierung von Vanadinpulver gewonnen. Das violette feste Reaktionsprodukt, das sich an den Wänden der Entladungsröhre absetzt, wurde in verd. HNO_3 gelöst, wobei eine hellblaue Lösung entstand, in der sich einige hellgrüne, an die Oberfläche steigende Blättchen befanden, die nur langsam in Lösung gingen (Vanadin-II-chlorid?). Die Lösung wurde eingedampft, in H_2SO_4 aufgenommen und Vanadin manganometrisch bestimmt. Cl wurde als AgCl gravimetrisch bestimmt. (Gef. V 33,1, 32,9%; Cl 66,8, 66,6%; ber. für VCl_3: V 32,4, Cl 67,6%.)

Arsen-III-chlorid, Zinn-IV-chlorid und Antimon-V-chlorid wurden durch Destillation im Vak. gereinigt. Die in der Entladung mit Wasserstoff entstehenden Reaktionsprodukte wurden analytisch und röntgenographisch untersucht. Das Reduktionsprodukt des Arsen-III-chlorids enthielt in drei verschiedenen Versuchen 2,4 bzw. 1,7 und 2,9% Cl. Nach dem Erhitzen im Vak. über 370° ging $AsCl_3$ über und es blieb chloridfreies Arsen zurück, dessen Röntgendiagramm mit dem des chloridhaltigen Produktes und reinem Arsen identisch war.

Für die Förderung der Untersuchung danke ich Herrn Professor *A. Klemenc*.

---

[3] *L. Besson* und *L. Fournier*, C. r. acad. sci., Paris **150**, 872 (1910).

Löslichkeitsprobleme der Basensalze der Penicilline*. I**.

Von

Richard Brunner.

Aus den Forschungslaboratorien der Biochemie Ges. m. b. H., Kundl.

Mit 4 Abbildungen.

(Eingelangt am 29. Juli 1955.)

Es wird eine Reihe von Formeln entwickelt, mit welchen für die Basensalze ein- und zweiwertiger Basen mit verschiedenen Penicillinen die Minimallöslichkeit, die Löslichkeit bei verschiedenen pH-Werten, wobei als Bodenkörper nur das Salz oder das Salz + ausgefällte Penicillinsäure oder Salz + ausgefällte Base vorliegen, die pH-Grenzwerte, außerhalb welcher ein zweiter Bodenkörper vorhanden ist usw., berechnet werden können. Diese Formeln, die bei Kenntnis der Basen- und Säuredissoziationskonstanten und der Löslichkeit der Salze in reinem Wasser die Löslichkeiten zu berechnen gestatten, gelten natürlich auch für andere 1—1wertige und 2—1wertige Salze.

Die rasche Ausscheidbarkeit des Penicillins im Körper, die zur Aufrechterhaltung eines therapeutisch wirksamen Blutspiegels eine oftmalige Injektion, z. B. alle 3 bis 4 Stdn., nötig erscheinen läßt, hat die Suche nach anderen Therapieformen bzw. anderen Penicillinverbindungen veranlaßt, bei welchen ein wirksamer Blutspiegel über längere Zeit, z. B. 12 bis 24 Stdn., bestehen bleibt. Die Medikation mit stabilen Emulsionen von wäßrigen Penicillinlösungen in einem Wachs-Öl-Gemisch oder die Verabreichung von Nieren-blockierenden Stoffen neben den Penicillininjektionen waren Zwischenlösungen auf diesem Wege, die nie voll befriedigten. Die Lösung war erst gefunden, als mit dem schwer wasserlöslichen Novocainsalz des Penicillin G (Procain-Penicillin G) ein stabiles Depotsalz gefunden wurde, das nach intramuskulärer Injektion

* Prof. Dr. *A. Klemenc* zum 70. Geburtstag gewidmet.

** Teil I enthält die Theorie, Teil II die Versuchsergebnisse; letzterer erscheint im nächsten Heft dieser Zeitschrift.

in einer wäßrigen oder öligen Suspension längere Zeit bis zur völligen Resorption als Bodenkörper an der Injektionsstelle verbleibt und laufend für eine Nachlieferung von Penicillin ins Blut sorgt. Während mit Procain-Penicillin so Blutspiegel von 24 bis 96 Stdn. aufrechterhalten wurden, gelang es durch das besonders schwer wasserlösliche Dibenzyläthylendiaminpenicillin G (DBED-Penicillin G), sogar diese Zeiten auf viele Tage bis wenige Wochen (2 bis 3) zu verlängern.

Zur Vermeidung der Penicillininjektionen wurden orale Penicillinpräparate entwickelt, bei welchen zunächst die durch die Säureempfindlichkeit hervorgerufene Zerstörung des Penicillin G durch die Magensäure durch gleichzeitige Einnahme von Säure-neutralisierenden Pufferstoffen (z. B. Zitratpuffer) oder von Säure-bindenden Stoffen (z. B. Aluminiumoxyd) hintangehalten werden sollte. Auch hier hoffte man später in den besonders schwer wasserlöslichen Basenpenicillinen, z. B. dem DBED-Penicillin G, solche gefunden zu haben, welche durch ihre Schwerlöslichkeit der Zerlegung und dadurch der Zerstörung durch die Salzsäure des Magens entgehen könnten. Leider bewährte sich diese Hoffnung nicht, weil auch bei diesen Salzen eine Zerlegung eintritt und hierdurch Blutspiegelwerte entstanden, die nicht viel besser waren als die mit den wasserlöslichen Penicillinen erhaltenen[1a]. Bisweilen wurden sogar Werte gefunden, die tiefer lagen, was darauf zurückzuführen sein dürfte, daß bei diesen besonders schwer wasserlöslichen Salzen ein gewisser Teil ungelöst verblieb und sich so der Resorption entzog[1b]. Es waren *E. Lozinski* und *C. H. Gleason*[2], die auch experimentell den Nachweis brachten, daß die hydrolytische Zerlegung des DBED-Penicillins bei tiefen und höheren pH-Werten verläuft, so daß man eine Löslichkeitskurve in Form einer oben offenen parabelförmigen Kurve erhält, wenn man in einem Diagramm die Löslichkeit als Ordinate und das pH als Abszisse aufträgt; nur in dem pH-Gebiet von etwa 5 bis 7 ist diese Löslichkeit gering, während sie bei tieferen oder höheren pH-Werten rasch ansteigt. Erst in jüngster Zeit ist es gelungen, durch das säurestabile Penicillin V (Phenoxymethylpenicillin) ein ideales Oralpenicillin zu schaffen, so daß auch diese Zielsetzung erreicht wurde.

Es erscheint nun oft zweckmäßig, die Löslichkeit von schwer wasserlöslichen Basenpenicillinen in den verschiedensten pH-Bereichen der physiologischen Milieus (Blut, Gewebssekret, Harn, Magensaft, Darmsaft) aus der in reinem Wasser errechnen zu können, ohne daß es notwendig erscheint, diese Werte experimentell ermitteln zu müssen, wie dies *Lozinski* und *Gleason*[2] beim DBED-Penicillin G taten.

[1a] *W. P. Boger*, Oral Penicillin, Scientific Exhibit, Norristown Pa. 1953.
[1b] *W. P. Boger* et al., Antibiotic Medicine Nr. 7 (1955).
[2] *E. Lozinski* und *C. H. Gleason*, Brit. Med. J. **1953**, 150.

Es sollen nun in diesem I. theoretischen Teil die Formeln entwickelt werden, die diese Errechnung ermöglichen, während in einem II. experimentellen Teil die Leistungsfähigkeit dieser Formeln überprüft werden soll. Es sei hier allerdings schon darauf verwiesen, daß die Löslichkeitsphänomene bisweilen nicht nur rein thermodynamisch erklärbar sind, zumal sich oft kinetische Einflüsse bestimmend einschalten, also die thermodynamisch bestimmte Gleichgewichtslöslichkeit aus kinetischen Gründen gar nicht erreicht wird. In diesem Sinne sind auch die stark wechselnden Blutspiegelergebnisse bei der Oralverwendung des DBED-Penicillin G zu verstehen: Der oft niedrige Blutspiegelwert kann so erklärt werden, daß dieses Salz durch die Magensäure zerlegt und so teilweise zersetzt wird, während ein mitunter besserer oder höherer Wert sich dadurch ergibt, daß die im Magen zur Ausscheidung gelangende feste, harzige und leicht zersetzbare Penicillin-G-Säure sich an der Oberfläche des noch nicht gelösten DBED-Penicillins niederschlägt und dieses vor weiterer Auflösung und Zerstörung im Magen schützt. Außerdem muß bei diesen schwer wasserlöslichen Salzen darauf Bedacht genommen werden, daß die Lösungsgeschwindigkeit wie bei allen Lösungsvorgängen außer von der Größe der Oberfläche des zu lösenden Körpers auch von der Konzentrationsdifferenz zwischen der gesättigten Lösung und der in der Lösung bestehenden bestimmt wird, wobei diese also stets nur klein sein kann. Es kann also auch vielleicht im schwach alkalischen Gebiet des Duodenums, wo es zur Resorption kommen soll, die Auflösung trotz des Weglösens der Penicillin-G-Säure oder ihrer ebenfalls als Schutzschicht wirkender, saurer Zersetzungsprodukte nur sehr langsam vor sich gehen. Es ist also stets auf die Verweilzeit sowie auf die Menge der lösenden Flüssigkeit im betreffenden Milieu Rücksicht zu nehmen. Auf solche kinetische Einflüsse muß ja auch bei der Injektionstherapie mit Depotpenicillinen Rücksicht genommen werden. So ist es allgemein bekannt, daß der Blutspiegel um so länger bestehen bleibt, in je weniger Suspensionsflüssigkeit das betreffende Basenpenicillin verteilt zur Injektion gebracht wird; es soll also an der Injektionsstelle ein möglichst punktförmiges, also nicht stark verbreitetes Depot gesetzt werden. Daß eine zu feine Korngröße der Salzkristalle ebenfalls die Depotzeit herabsetzt, ist klar, weniger, daß auch zu große Kristalle im gleichen Sinne wirken. Hier muß daran gedacht werden, daß bei Einbringung eines Fremdkörpers, und als solcher muß auch das Penicillin angesehen werden, in das Körperinnere sich Abkapselungsmechanismen geltend machen, wobei es zur Ausbildung von Umhüllungsmembranen kommt, die die Lösungsvorgänge verzögern. Die mengenmäßige, auf eine gewisse Penicillinmenge bezogene Ausbildung dieser Grenzflächenmembrane nimmt klarerweise mit zunehmender Korngröße ab. Andererseits bedingen auch größere Kristalle Gewebsreize, die zu einer stärkeren

Durchblutung und rascheren Aufzehrung des Depots führen. Während also einerseits eine Kornverkleinerung die Lösungsgeschwindigkeit erhöht, wird die ebenfalls verstärkte Ausbildung der Hüllmembrane auf diese Geschwindigkeit gegensinnig wirken, so daß es eine optimale Korngröße geben wird, bei der die Auflösung am langsamsten verläuft, das Depot also am längsten hält.

Die wichtigsten Grundlagen der zu besprechenden Lösungsvorgänge können aber stets nur auf thermodynamischem Wege geschaffen werden, weil es einerseits oft zur Einstellung des wahren Lösungsgleichgewichtes kommt und anderseits thermodynamische Größen auch in den kinetischen Gleichungen aufscheinen und richtungs- und größenbestimmend mitwirken, wie dies in der Gleichung für die Lösungsgeschwindigkeit $v = k \cdot F \cdot \frac{(C - c)}{d}$ der Fall ist, in der C die Sättigungskonzentration im Gleichgewicht darstellt.

I. Theoretischer Teil.

A. Nomenklatur.

Die in eckige Klammern gesetzten Buchstaben stellen die Konzentrationen = Anzahl der Mole pro Liter Lösungsmittel des betreffenden Stoffes dar. Die Dissoziationskonstanten der Säuren (hier Penicillinsäuren) bzw. der Basen werden mit K_S und K_B bezeichnet; es ist also z. B.

$$K_S = \frac{[S^-] \cdot [H^+]}{[SH]} \text{ und } K_B = \frac{[B^+] \cdot [OH^-]}{[BOH]}.$$

Die Basen seien aber im nachfolgenden stets als Kationensäuren aufgefaßt und sei die entsprechende Dissoziationskonstante mit K_{SB} bezeichnet; es ist $K_{SB} = \frac{[A] \cdot [H^-]}{[A^+]}$, wobei also A^+ das Kation des betreffenden Basensalzes und A die freie Base bedeutet. Es gilt die Beziehung $K_{SB} = \frac{K_W}{K_B}$, wobei $K_W = [H^+] \cdot [OH^-] = 10^{-14}$ (bei 25° C) ist. Eine starke Base stellt also eine schwache Kationensäure dar und umgekehrt. Die negativen Logarithmen dieser Dissoziationskonstanten sind pK_S, pK_B und pK_{SB}. Es ist also $pK_{SB} = 14 - pK_B$. Das Löslichkeitsprodukt der Basenpenicilline wird mit Lp bezeichnet. Lm bedeutet die molare Löslichkeit der gesättigten Lösung der Salze (= Anzahl gelöster Mole pro Liter). Lm_W bedeutet die Löslichkeit in reinem Wasser, wobei sich eine H^+-Ionenkonzentration von $[H^+]_W$ (pH_W) einstellt. Lm_{Min} stellt die Minimallöslichkeit dar; die betreffende H^+-Ionenkonzentration wird mit $[H^+]_{Min}$ (pH_{Min}) bezeichnet.

Die molare Löslichkeit bei irgendeinem pH wird mit $Lm_{allg.}$ bezeichnet. Ein Querstrich über Lm z. B. $\overline{Lm}$ bedeutet, daß neben dem Bodenkörper des Salzes noch ein zweiter und eventuell dritter Bodenkörper, z. B. Säure oder Base, vorliegt. Die Sättigungslöslichkeit der freien Base bzw. Säure pro Liter werden mit L_B bzw. L_S bezeichnet. Die molare Löslichkeit, die ober bzw. unter pH_{Min} liegt, wird mit Lm_{OH} bzw. Lm_H bezeichnet. Es sei hier gleich bemerkt, daß beispielsweise bei einem pH_{Min} 5 von auch bei pH 6 von

einem Lm_{OH} gesprochen wird, obwohl man sich hier noch im sauren Gebiet befindet. Als pH_G werden die Grenz-pH-Werte bezeichnet, ober oder unterhalb derselben freie Base oder freie Säure als feste Bodenkörper ausfallen.

Ein Basenpenicillin vom Typus des Procain-Penicillins wird durch AP, ein solches vom Typus des DBED-Penicillins (1 Mol Base auf 2 Mole Penicillinsäure) durch AP_2 ausgedrückt. Die Sättigungskonzentration an freier Base wird durch $[A]_{ges.}$ und die der freien Penicillinsäure durch $[HP]_{ges.}$ zum Ausdruck gebracht.

Die Löslichkeitsbestimmungen, die Ermittlung der Dissoziationskonstanten und die pH-Bestimmungen werden selbstverständlich alle bei derselben Temperatur (z. B. 24° C) zur Ausführung gebracht.

B. Die Löslichkeit der Basenpenicilline in reinem Wasser.

Da die Basenpenicilline stets Salze der relativ starken Penicillinsäuren ($K_S \doteq 10^{-3}$) mit schwächeren Basen ($K_{SB} = 10^{-6}$ bis 10^{-9}) darstellen, sind ihre gesättigten, wäßrigen Lösungen stets im geringen Maße hydrolysiert und es stellt sich ein $[H^+]_w$ ein, das stets größer als 10^{-7} ist (pH_w z. B. 6).

Es gilt hier die bekannte Beziehung

$$[H^+_w] = \sqrt{\frac{c \cdot K_w}{K_B}} \tag{1}$$

und daraus

$$pH_w = 7 - \frac{pK_B}{2} - \frac{1}{2} \log c, \tag{2}$$

wobei c die Konzentration der gesättigten, wäßrigen Lösung ist

$$c = Lm_w. \tag{3}$$

Wenn an Stelle von pK_B, pK_{SB} und die Beziehung (3) eingeführt wird, gilt

$$[H^+]_w = \sqrt{K_{SB}\, Lm_w} \tag{4}$$

und daraus

$$pH_w = \frac{1}{2} pK_{SB} - \frac{1}{2} \log Lm_w = \frac{pK_{SB} + p\,Lm_w}{2} \tag{5}$$

(wobei $-\log Lm_w = pLm_w$ ist).

Diese Gl. (1) bis (5) gelten für Salze von stärkeren Säuren mit schwächeren Basen vom Typus AP und auch AP_2, wenn bei letzterem das Basenkation nur in Richtung $A^{2+} = A^+ + H^+$ dissoziiert. Es muß dann in den Gl. (1) bis (5) statt K_{SB}, K_{SB_1} eingesetzt werden.

Der Vollständigkeit halber sei angegeben, daß bei der Entwicklung der Formeln (1) bis (5) die Konzentration der durch Hydrolyse entstandenen H^+-Ionen der Konzentration an freier Base A gleichgesetzt wurde. In sehr verdünnten Lösungen (z. B. bei gesättigten Lösungen von Basenpenicillinen sehr geringer Löslichkeit) gilt die Beziehung $[A] = [H^+]$ nicht mehr streng, weil die H^+-Ionen, die der Dissoziation des Wassers entstammen, nicht mehr gegen diese durch Hydrolyse entstandenen vernachlässigt werden dürfen.

Es ist dann $[H^+]_w = [A] + [OH^-]_w$

und $K_{SB} = \frac{[A] \cdot [H^+]}{[A^+]} = \frac{([H^+] - K_w/[H^+]) \cdot [H^+]}{[A^+]} = \frac{[H^+]_w^2 - K_w}{Lm_w}$.

also $$[H^+]_w = \sqrt{K_{SB} Lm_w + K_w}. \quad (6)$$

Diese Gleichung hat dieselbe Form wie die für eine schwache Säure (z. B. Phenol), bei der eben auch die H^+-Ionen, die dem Wasser entstammen, nicht mehr vernachlässigt werden dürfen; es wird hier nur an Stelle Lm_w die Konzentration c in die Formel eingesetzt.

Beträgt K_{SB} z. B. 10^{-9} (Procainbase) und $Lm_w = 10^{-2}$ (= ungefähre, molare Löslichkeit des Procainpenicillins), so sieht man, daß hier $K_w = 10^{-14}$ noch gegen $K_{SB} \cdot Lm_w = 10^{-11}$ zu vernachlässigen ist, während dies für ein Basenpenicillin mit $K_{SB} = 10^{-10}$ und einer 10mal geringeren molaren Löslichkeit ($= 10^{-3}$) nicht mehr gestattet ist.

In einem späteren Kapitel E wird gezeigt, daß die minimale Löslichkeit für ein Salz AP bei einem $pH_{Min} = \frac{pK_S + pK_{SB}}{2}$ liegt.

Vergleicht man diese Formel mit obiger Formel (5), so sieht man, daß für die Fälle $pLm_w < pK_S$ (relativ größere Wasserlöslichkeit) das pH_w kleiner als pH_{Min} ist, während im umgekehrten Fall $pLm_w > pK_S$ (relativ geringe Wasserlöslichkeit) das pH_w einen höheren Wert als pH_{Min} annimmt. Auch für die Salze AP_2 (Dissoziation in der 1. und 2. Stufe hintereinander, also bei weit voneinander entfernten pH-Gebieten erfolgend), wo eine ähnliche Formel für pH_{Min} $(= \frac{pK_S + pK_{SB_1}}{2} + 0{,}15)$ gilt, herrschen analoge Verhältnisse.

Für den Fall $pLm_w = pK_S$ ($\doteq 10^{-3}$ für Penicillinsalze) ist selbstverständlich bei einem Penicillinsalz vom Typ AP $pH_w = pH_{Min}$. Im allgemeinen, also ohne Berücksichtigung der relativen Säure- bzw. Basenstärke, errechnet sich für ein Salz vom Typus AP die Lm_w wie folgt:

$$K_{SB} = \frac{[A] \cdot [H^+]}{[A^+]}, \quad (I)$$

$$K_S = \frac{[H^+] \cdot [P^-]}{[HP]}, \quad (II)$$

$$(Lm_w =) [A^+] + [A] = [HP] + [P^-], \quad (III)$$

$$Lp = [A^+] \cdot [P^-]. \quad (IV)$$

Die Gl. (III) ergibt sich aus der Tatsache, daß in der gesättigten Lösung von AP die Summe aller Existenzformen des Basenanteiles A gleich der Summe aller Existenzformen des Säureanteiles P sein muß, weil dies auch im festen Bodenkörper der Fall ist (Komplexionen sind hier als nicht vorhanden angenommen).

Aus diesen 4 Gleichungen lassen sich die 4 Unbekannten [A], [HP], $[A^+]$ und $[P^-]$ berechnen, wenn K_{SB}, K_S und Lp bekannt ist. Es ist also

$$Lm_w = \sqrt{Lp \cdot \frac{K_{SB} + [H^+]_w}{[H^+]_w} \cdot \frac{K_S + [H^+]_w}{K_S}}. \tag{7}$$

Für Salze stärkerer Säuren und schwächerer Basen, ähnlich unseren Basenpenicillinen, deren gesättigte, wäßrige Lösung also schwach sauer reagiert, wird der zweite Bruch sich nicht viel von 1 unterscheiden, so daß dann die Formel (7) zu

$$Lm_w = \sqrt{Lp \cdot \frac{K_{SB} + [H^+]_w}{[H^+]_w}}$$

wird, die der weiter unten angeführten Formel (21) entspricht.

Aus Formel (7) ergibt sich

$$\sqrt{Lp} = Lm_w \sqrt{\frac{[H^+]_w}{K_{SB} + [H^+_w]} \cdot \frac{K_S}{K_S + [H^+]_w}}. \tag{8}$$

In dieser Formel kann als $[H^+]_w$ gemäß Formel (4) $\sqrt{K_{SB} \cdot Lm_w}$ oder gemäß Formel (6) $\sqrt{K_{SB} \cdot Lm_w + K_w}$ eingesetzt werden.

Da in unserem Fall $[H^+]_w$ (meist um 10^{-6} liegend) gegen $K_S \doteq 10^{-3}$ bzw. K_{SB} z. B. $= 10^{-9}$ (Procainbase) gegen $[H^+]_w$ zu vernachlässigen ist, geht die Beziehung (7) über in

$$Lm_w = \sqrt{L_p}, \tag{9}$$

was selbstverständlich ist, da nach obiger Gl. (IV)

$$Lp = [A^+] \cdot [P^-] = Lm_w^2$$

ist, wenn man [A] bzw. [HP] gegen $[A^+]$ bzw. $[P^-]$ vernachlässigt, was oft möglich ist.

Für die Wasserlöslichkeit eines Basenpenicillins vom Typus AP_2 gilt, wenn angenommen wird, daß in den behandelten pH-Gebieten nur die 1. Stufe der Dissoziation $A^{2+} = A^+ + H^+$ verläuft:

$$K_{SB_1} = \frac{[A^+] \cdot [H^+]}{[A^{2+}]}, \tag{I}$$

$$K_S = \frac{[H^+] \cdot [P^-]}{[HP]}, \tag{II}$$

$$(Lm_w =)\ [A^{2+}] + [A^+] = \frac{[P^-]}{2} + \frac{[HP]}{2}, \tag{III}$$

$$Lp = [A^{2+}] \cdot [P^-]^2. \tag{IV}$$

Daraus rechnet sich wieder

$$Lm_w = \sqrt[3]{\frac{Lp}{4} \cdot \frac{K_{SB_1} + [H^+]_w}{[H^+]_w} \cdot \left(\frac{K_S + [H^+]}{K_S}\right)^2} \tag{10}$$

und weiter

$$\sqrt[3]{\frac{Lp}{4}} = Lm_w \sqrt[3]{\frac{[H^+]_w}{K_{SB_1} + [H^+]_w} \cdot \left(\frac{K_S}{K_S + [H^+]_w}\right)^2}. \qquad (11)$$

In dieser Formel kann wieder als $[H^+]_w$ gemäß Formel (4) $\sqrt{K_{SB_1} \cdot Lm_w}$ oder gemäß Formel (6) $\sqrt{K_{SB_1} \cdot Lm + K_w}$ eingesetzt werden.

Beim DBED-Penicillin kommt nur die 1. Dissoziationsstufe $A^{2+} = A^+ + H^+$ in Betracht, weil die Dissoziation in der 2. Stufe nach $A^+ = A + H^+$ erst in höheren pH-Gebieten verläuft.

Wenn wieder $[H^+]_w$ gegen K_S und K_{SB_1} gegen $[H^+]_w$ zu vernachlässigen ist (letzteres gilt für das DBED-Penicillin nicht), herrscht die Beziehung:

$$Lm_w = \sqrt[3]{\frac{Lp}{4}}. \qquad (12)$$

Auch diese Beziehung errechnet sich einfacher aus der Gl. (IV) für AP_2:

$$Lp = [A^{2+}] \cdot [P^-]^2 = [A^{2+}] \cdot [2\,A^{2+}]^2 = 4\,[A^{2+}]^3 = 4\,Lm_w^3,$$

wenn man wieder $[A^+]$ bzw. $[HP]$ gegen $[A^{2+}]$ und $[P^-]$ vernachlässigt, was meist gestattet ist.

Hier sei noch darauf verwiesen, daß die Procainbase eigentlich eine zweisäurige Base mit $K_{SB_1} = 10^{-9}$ und $K_{SB_2} = 10^{-2}$ darstellt.

Das K_{SB_1} entspricht der Dissoziation des aliphatischen Amins ($R_1 - N(C_2H_5)_2H^+ = A_1^+$), während das viel größere K_{SB_2} dem viel schwächeren, aromatischen Basenteil ($R_2 - C_6H_4NH^+_3 = A_2^+$) zugeordnet

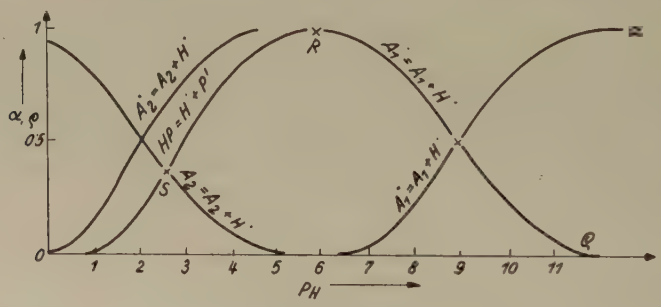


Abb. 1. Schematische Darstellung der Pufferungskurven für Säuren HP und Kationensäuren (Basen) A^+.

ist. Daß dieser aromatische Basenteil nicht mehr in der Lage ist, mit der Penicillinsäure ($K_S \doteq 10^{-3}$) ein stabiles Salz zu liefern, wohl aber der aliphatische, geht auch aus der obenstehenden Skizze (Abb. 1) hervor. Es seien auf der Ordinate der Dissoziationsgrad α bzw. der Dissoziationsrest $\varrho = 1 - \alpha$ und auf der Abszisse die pH-Werte aufgetragen.

Der Schnittpunkt der Dissoziationsrestkurve für A^-_2 und der Dissoziationsgradkurve für die Penicillinsäure S liegt also bei α- bzw. ϱ-Werten, die weit unter $\alpha = 1$ bzw. $\varrho = 1$ liegen, was auf Zerlegung dieses hypothetischen Salzes deutet, so daß es gar nicht existenzfähig ist. Demgegenüber liegt der Schnittpunkt R der α-Kurve der Säure und der ϱ-Kurve von A^+_1 bei R, bei welchem Punkt α der Penicillinsäure und ϱ der Kationensäure A^+_1 praktisch 1 sind, was auf die Beständigkeit dieses Salzes in der wäßrigen Suspension deutet.

C. Die Bestimmung von K_{SB}.

Während die K_S-Werte für die Penicillinsäuren bekannt sind ($K_S \doteq 10^{-3}$), war dies bei manchen Basen, die mit Penicillin schwer wasserlösliche Basenpenicilline liefern, nicht der Fall. Hier mußten die betreffenden K_{SB}-Werte erst ermittelt werden.

Aus der obigen Beziehung gemäß Formel (4) läßt sich K_{SB} errechnen, denn es ergibt sich

$$K_{SB} = \frac{[H^+]_w^2}{Lm_w}. \tag{13a}$$

Aus der experimentellen Bestimmung von $[H^+]_w$ und von Lm_w des Basenpenicillins läßt sich also K_{SB} der betreffenden Base berechnen. Man kann hierbei auch von einem wasserlöslichen Basensalz, z. B. Procainhydrochlorid, ausgehen und das $[H^+]$ einer wäßr. Lösung dieses Salzes von bestimmter Konzentration c bestimmen. Auch für eine solche Lösung gilt die Beziehung

$$[H^+] = \sqrt{K_{SB} \cdot c} \tag{13b}$$

bzw.

$$K_{SB} = \frac{[H^+]^2}{c}.$$

Gl. (13) entspricht der Formel (4), wobei nur an Stelle der Konzentration der gesättigten Lösung Lm_w die Konzentration c gesetzt wird.

Diese Bestimmungen von K_{SB} sind aber nicht sehr genau, weil diese Salzlösungen sehr wenig gepuffert sind und sich geringe Verunreinigungen auf die pH-Bestimmung stark auswirken.

Man wählt zur Bestimmung des K_{SB} hier viel besser den bewährten Weg der Halbneutralisation. Versetzt man eine Lösung eines Basensalzes (z. B. Procainhydrochlorid) mit steigenden Mengen von NaOH, so errechnet sich K_{SB} zu

$$K_{SB} = \frac{([Na^+] - [OH^-]) \cdot [H^+]}{c - ([Na^+] - [OH^-])} \tag{14}$$

(Siehe hierzu auch [3]). c ist hierbei die Konzentration des Basensalzes. Bestimmt man hierbei die $[H^+]$ bzw. $[OH^-]$, so kann man aus der Menge der pro Liter zugesetzten NaOH ($NaOH_{zugesetzt} = [Na^+]$) aus der Gl. (14) das K_{SB} errechnen.

Der einfachste Weg ist nun der, daß man pro Mol Basensalz $^1/_2$ Mol NaOH zusetzt und das pH der so halbneutralisierten Lösung mißt. Es ist dann

$$K_{SB} = \frac{(c/2 - [OH^-]) \cdot [H^+]}{c - (c/2 - [OH^-])} \doteq \frac{c/2 \cdot [H^+]}{c/2} \quad [H^-], \tag{15}$$

also

$$pK_{SB} = pH_{Halbneutralisation.} \tag{16}$$

[3] *B. Kirk* und *C. Schmidt*, J. Biol. Chem. **81**, 237 (1929).

Selbstverständlich muß die der Halbneutralisation unterworfene Basenhydrochloridlösung so verdünnt gewählt werden (z. B. n/50 Lösungen), daß bei Freisetzung der Base (1 Mol NaOH auf 2 Mole Salz bei ACl, bzw. $^1/_2$ Mol NaOH auf 2 Mole Salz bei ACl_2) kein Ausfallen der Base erfolgt. Zur richtigen Wahl der Salzkonzentration ist natürlich die Kenntnis über die Löslichkeit der freien Base bzw. der Konzentration des gelösten undissoziierten Anteiles derselben notwendig. Es darf also bei dieser Bestimmungsmethode durch Halbneutralisation keine Trübung bzw. Fällung in der Lösung auftreten. Unter Umständen könnten geringe Trübungen durch Zusatz von etwas neutralem Alkohol beseitigt werden, was aber nur im äußersten Notfall angewendet werden soll (z. B. bei sehr geringer Basenlöslichkeit), weil der Alkohol immer eine gewisse, wenn auch meist nur geringe Veränderung im pH verursacht.

Selbstverständlich darf die oben bei Gl. (15) vorgenommene Vernachlässigung von $[OH^-]$ gegen $\frac{c}{2}$ nur dann erfolgen, wenn letztere Größe mindestens um 2 Zehnerpotenzen größer als die OH^--Ionenkonzentration ist.

Auch für zweisäurige Basen gilt diese Beziehung

$$pK_{SB_1} = pH_{\substack{\text{Halbneutral.}\\ \text{von } A^{2+}}} \quad \text{bzw.} \quad pK_{SB_2} = pH_{\substack{\text{Halbneutral.}\\ \text{von } A^{+}}} \tag{17}$$

sofern die beiden Dissoziationen nicht nebeneinander, sondern hintereinander bei steigender $[OH^-]$ erfolgen (Unterschiede in den beiden Dissoziationskonstanten mindestens 3 bis 4 pH-Einheiten). Dies ist z. B. bei der DBED-Base der Fall. Auch hier muß natürlich die Salzlösung so verdünnt angewendet werden, daß kein Ausfallen von A^+ bzw. A erfolgt.

Bei Dissoziationen gemäß der 2. Stufe, die meist im hohen pH-Gebiet verläuft, kann es bisweilen notwendig sein, mit der Formel (14) zu arbeiten, weil hier unter Umständen die $[OH^-]$ gegen $\frac{c}{2}$ nicht mehr vernachlässigt werden darf.

D. Die Löslichkeit der Basenpenicilline bei verschiedenen pH-Werten.

Die Löslichkeit der Basenpenicilline vom Typus AP in wäßrigen Flüssigkeiten verschiedenster pH-Werte läßt sich ebenfalls aus den 4 Gl. (I) bis (IV), die oben für die rein wäßrige Lösung von AP aufgestellt wurden, ableiten. Es wird hierbei zunächst angenommen, daß die in Freiheit gesetzte Base bzw. Säure in Lösung verbleibt (dies ist bei den Basenpenicillinen meist dann der Fall, wenn der pH-Wert nicht über 8 bis 9 steigt oder nicht unter 3 abfällt; siehe hierzu auch später).

Es tritt natürlich an Stelle der $[H^+]_w$ in diesen Gleichungen das der laufenden H^+-Ionenkonzentration entsprechende $[H^+]$ und stellt die Summe $[A^+] + [A]$ bzw. $[HP] + [P^-]$ die jeweilige molare Löslichkeit $Lm_{\text{allg.}}$ dar.

Es ergibt sich also

$$Lm_{\text{allg.}} = \sqrt{Lp \frac{K_{SB} + [H^+]}{[H^+]} \cdot \frac{K_S + [H^+]}{K_S}}. \tag{18}$$

Setzt man für Lp den Ausdruck der Formel (8) ein, erhält man

$$Lm_{\text{allg.}} = \\ = Lm_{\text{w}} \sqrt{\frac{[H^+]_{\text{w}}}{K_{\text{SB}} + [H^+]_{\text{w}}} \cdot \frac{K_{\text{S}}}{K_{\text{S}} + [H^+]_{\text{w}}} \cdot \frac{K_{\text{SB}} + [H^+]}{[H^+]} \cdot \frac{K_{\text{S}} + [H^+]}{K_{\text{S}}}}. \quad (19)$$

Wenn man die Wurzelausdrücke der Reihe nach mit f_1, f_2, f_3 und f_4 bezeichnet, geht die Formel (19) über in

$$Lm_{\text{allg.}} = Lm_{\text{w}} \cdot f_1 \cdot f_2 \cdot f_3 \cdot f_4. \quad (20)$$

Hierbei sind f_1 und f_2 für ein bestimmtes Basenpenicillin konstante Größen, während sich f_3 und f_4 entsprechend dem jeweiligen pH-Wert laufend ändern.

Man sieht aus diesen Gl. (19) und (20), daß die molare Löslichkeit bei irgendeinem pH-Wert der Lösung sich aus der Löslichkeit in reinem Wasser berechnen läßt, wenn die 4 Faktoren f_1 bis f_4 bekannt sind.

Da bei den Basenpenicillinen AP das $[H^+]_{\text{w}}$ meist um 10^{-6} liegt, kann f_2 auf alle Fälle $\doteq 1$ gesetzt werden. Der Faktor f_1 ist hingegen nur dann $= 1$ zu setzen, wenn K_{SB} um etwa 2 Zehnerpotenzen kleiner als $[H^+]_{\text{w}}$, also z. B. 10^{-8} ist und so gegen $[H^+]_{\text{w}}$ vernachlässigt werden kann. (Bei Basenpenicillinen vom Typ AP meist der Fall.) Für größere K_{SB}-Werte müßte hingegen obiger Ausdruck für f_1, der dann kleiner als 1 ist, Berücksichtigung erfahren. Für die Fälle von $f_1 = f_2 \doteq 1$ geht die Gl. (20) in $Lm_{\text{allg.}} = L_{m\,\text{w}} \cdot f_3 \cdot f_4$ über.

Man erhält diese Beziehung auch, wenn in Gl. (18) gemäß Gl. (9) für $\sqrt{Lp} = Lm_{\text{w}}$ eingesetzt wird.

Werden die Basenpenicilline in nur schwach sauren oder alkalischen Flüssigkeiten suspendiert, so ist $[H^+]$ gegenüber K_{S} zu vernachlässigen und es wird der Ausdruck f_4 ebenfalls $= 1$.

Für diesen Fall gilt dann für die Löslichkeit der Basenpenicilline vom Typus AP, sofern natürlich das pH nicht so hoch ist, daß freie Base ausfällt,

$$Lm_{\text{OH}} = Lm_{\text{w}} \cdot \sqrt{\frac{K_{\text{SB}} + [H^+]}{[H^+]}} = Lm_{\text{w}} \cdot f_3. \quad (21)$$

In gleicher Weise berechnet sich die Löslichkeit für ein Milieu mit pH-Werten, die mindestens um 2 pH-Einheiten unter pK_{SB} liegen, also vor allem für stärker saure Lösungen zu

$$Lm_{\text{H}} = Lm_{\text{w}} \cdot \sqrt{\frac{K_{\text{S}} + [H^+]}{K_{\text{S}}}} = Lm_{\text{w}} \cdot f_4. \quad (22)$$

Selbstverständlich darf auch hier noch keine freie Penicillinsäure zur Ausscheidung gelangen[4]. Ergänzend sei darauf verwiesen, daß aus der Gl. (19), wenn als $[H^+]$ die H^+-Ionenkonzentration $[H^+]_w$, die sich in rein wäßriger Lösung einstellt, eingesetzt wird, die Gleichung

$$Lm_{allg.} = Lm_w$$

entsteht, was natürlich der Fall sein muß.

In gleicher Weise berechnet sich auch die Löslichkeit von Basenpenicillinen vom Typus AP_2 in wäßrigen Flüssigkeiten beliebiger pH-Werte, wieder unter der Voraussetzung, daß weder die freie Base noch die freie Säure ausfällt und daß die Dissoziation des Basenkations nur in der 1. Stufe verläuft, aus den obigen, für die Löslichkeit von AP_2 in reinem Wasser entwickelten Gl. (I) bis (IV). Wieder ist nur für $[H^+]_w = [H^+]$ einzusetzen und bedeutet $[A^{2+}] + [A^+] = \frac{[P^-]}{2} + \frac{[HP]}{2}$ die molare Löslichkeit $Lm_{allg.}$

Aus diesen 4 Gleichungen ergibt sich also

$$Lm_{allg.} = \sqrt[3]{\frac{Lp}{4} \cdot \frac{K_{SB_1} + [H^+]}{[H^+]} \cdot \left(\frac{K_S + [H^+]}{K_S}\right)^2}. \tag{23}$$

Setzt man wieder für $\sqrt[3]{\frac{Lp}{4}}$ den Ausdruck der Gl. (11), erhält man

$$Lm_{allg.} =$$

$$= Lm_w \sqrt[3]{\frac{[H^+]_w}{K_{SB_1} + [H^+]_w} \cdot \left(\frac{K_S}{K_S + [H^+]_w}\right)^2 \cdot \frac{K_{SB_1} + [H^+]}{[H^+]} \cdot \left(\frac{K_S + [H^+]}{K_S}\right)^2}. \tag{24}$$

Bezeichnet man wieder die Kubikwurzelausdrücke mit f_1, f_2, f_3, f_4, erhält man wieder eine Gleichung von der Form (20).

Wenn man noch die Dissoziation in der 2. Stufe (die neben der Dissoziation in 1. Stufe oder auch hintereinander erfolgen kann) berücksichtigt, muß noch zu den obigen 4 Gl. (I) bis (IV) eine Gl. (V) $K_{SB_2} = \frac{[A] \cdot [H^+]}{[A^+]}$ herangezogen werden und erhält die Gl. (III) die Form $[A^{2+}] + [A^+] + [A] = \frac{[P^-]}{2} + \frac{[HP]}{2}$.

Aus diesen 5 Gleichungen ergibt sich

$$Lm_{allg.} = \sqrt[3]{\frac{Lp}{4} \cdot \frac{[H^+]^2 + K_{SB_1} \cdot [H^+] + K_{SB_1} \cdot K_{SB_2}}{[H^+]^2} \cdot \left(\frac{K_S + [H^+]}{K_S}\right)^2}. \tag{25}$$

[4] Eine ähnliche Darstellung für die Löslichkeit im sauren Milieu findet sich auch bei *K. Jellinek*, Lehrbuch der physikalischen Chemie, Bd. IV, S. 184. 1933.

Für $\sqrt[3]{\frac{Lp}{4}}$ kann dann wieder der Ausdruck der Gl. (11) eingesetzt werden. Selbstverständlich gilt auch diese Gleichung nur, wenn die freie Base A in Lösung bleibt.

Der Ausdruck $\left(\frac{K_S + [H^+]}{K_S}\right)^2$ in Gl. (25) ist natürlich in den Gebieten, wo die Dissoziation nach der 2. Stufe verläuft, gleich 1 zu setzen.

Für den Fall, daß $[H^+] \gg$ als K_{SB_2} ist (Unterschied mindestens 2 Zehnerpotenzen), geht die Gl. (25) in (23) bzw. (24) über.

In ähnlicher Weise, wie dies für die Salze vom Typ AP oben gezeigt wurde, können auch hier die entsprechenden Vereinfachungen vorgenommen werden. So wird beispielsweise stets $f_2 = 1$ zu setzen sein; f_1 hingegen wird nur dann etwa 1 sein, wenn $[H^+]_w$ um mindestens 2 Zehnerpotenzen unter K_{SB_1} liegt, was aber z. B. beim DBED-Penicillin nicht der Fall ist.

Für solche Penicillinsalze AP_2 mit $f_2 \doteq 1$ und $f_1 < 1$ gilt nach Gl. (24) in Lösungen, für welche $[H^+]$ um mindestens 2 Zehnerpotenzen kleiner als K_S ist (bei pH-Werten über etwa pH_{Min}), also vor allem für alkalische Lösungen wegen $f_4 \doteq 1$

$$Lm_{OH} = Lm_w \sqrt[3]{\frac{[H^+]_w}{K_{SB_1} + [H^+]_w} \cdot \frac{K_{SB_1} + [H^+]}{[H^+]}} \doteq Lm_w \cdot f_1 \cdot f_3. \quad (26)$$

Hierbei ist f_1 genau so wie Lm_w für das betreffende Salz eine konstante Größe. Wieder darf natürlich keine freie Base ausfallen und wird nur jenes pH-Gebiet betrachtet, in welchem A^{2+} praktisch nur in der 1. Stufe, also nach $A^+ + H^+$ dissoziiert.

Für die Löslichkeit von AP_2 in sauren Flüssigkeiten (pH-Werte unter etwa pH_{Min}), in denen es noch zu keinem Ausfall der freien Säure kommt, errechnet sich

$$Lm_H = Lm_w \sqrt[3]{\frac{[H^+]_w}{K_{SB_1} + [H^+]_w} \cdot \left(\frac{K_S + [H^+]}{K_S}\right)^2} = Lm_w \cdot f_1 \cdot f_4. \quad (27)$$

Der Grund, warum in den obigen Gl. (26) und (27) der Faktor $f_1 < 1$ mit aufgenommen, während in den Gl. (21) und (22) dieser Faktor mit 1 angenommen wurde, ist darin zu suchen, daß in der Praxis für Basenpenicilline vom Typus AP die Werte für pK_S und pK_{SB} meist viel weiter auseinander liegen als für solche vom Typus AP_2, was im letzteren Fall eben zu einem Faktor f_1 führt, der kleiner als 1 ist. Die Kationensäure A^{2+} ist eben in 1. Stufe viel stärker dissoziiert (stärkere Säure, schwächere Base) als A^+, was wohl darauf zurückzuführen ist, daß unter sonst gleichen Verhältnissen aus elektrostatischen Gründen die Abdissoziation eines Protons vom A^{2+} viel leichter erfolgt als vom A^+.

Wenn man in der Gl. (24) für $[H^+] = [H^+]_w$ einsetzt, erhält man selbstverständlich die Form $Lm_{allg.} = Lm_w$.

Für Basenpenicilline AP bzw. AP_2 mit den Werten $K_S \doteq 10^{-3}$ und K_{SB} bzw. K_{SB_1} z. B. $= 10^{-9}$ zeigt sich, daß in den pH-Gebieten 5 bis 7 nicht nur die Faktoren f_1 und f_2, sondern auch

$$f_3 = \sqrt{\frac{K_{SB} + [H^+]}{[H^+]}} \text{ bzw. } \sqrt[3]{\frac{K_{SB_1} + [H^+]}{[H^+]}}$$

und

$$f_4 = \sqrt{\frac{K_S + [H^+]}{K_S}} \text{ bzw. } \sqrt[3]{\left(\frac{K_S + [H^+]}{K_S}\right)^2} \doteq 1$$

gesetzt werden dürfen, so daß für dieses pH-Bereich die Löslichkeit Lm_{5-7} praktisch $= Lm_w$ ist, sich also hier nicht viel ändert und gleich der Löslichkeit in reinem Wasser ist. Die Löslichkeitskurve (Löslichkeit = Ordinate, pH = Abszisse) verläuft also in den pH-Gebieten 5 bis 7 fast parallel zur x-Achse (siehe Abb. 2).

Wenn die Basenpenicilline von noch stärkeren Basen mit z. B. $K_{SB} = 10^{-10}$ gebildet werden, erstreckt sich das pH-Gebiet der praktisch gleichen Löslichkeit sogar von etwa pH = 5 bis etwa pH = 8.

Die Löslichkeitsbeziehungen entsprechend Gl. (21) bzw. (26) (hier aber $f_1 = 1$) oder (22) bzw. (27) (hier wieder $f_1 = 1$) finden dann nur in den pH-Gebieten ober pH 7 bzw. 8 und unter pH 5 Verwendung, wobei sie auch nur bis zu jenen Grenz-pH-Werten gelten, wo noch kein Ausfall der freien Base bzw. Penicillinsäure erfolgt.

Aus der Gl. (22), die die Löslichkeit von AP im sauren Milieu bestimmt, geht weiters hervor, daß der Faktor f_4 für alle Basenpenicilline dieses Typs bei gleichen pH-Werten den gleichen Wert annimmt, daß also die Löslichkeit im sauren Gebiet stets das gleiche Vielfache der Löslichkeit in reinem Wasser beträgt. Dasselbe Bezügliche gilt für die Penicillin-G-Salze des Typus AP_2.

Für die Penicillinsalze AP_2 mit K_{SB_1} um 10^{-6} (pH_{Min} um 4,6) und $K_{SB_2} \ll K_{SB_1}$ (Unterschied mindestens 3 bis 4 Zehnerpotenzen; Typ DBED-Penicillin) bleibt die Löslichkeit nur im ganz engen pH-Gebiet (eben nur um pH 4,6) praktisch gleich und nimmt knapp unterhalb und oberhalb dieses Gebietes rasch zu. Man hat hier im Gegensatz zu dem oben erwähnten breiten Löslichkeitsminimum (zwischen pH 5 bis 7) nur ein spitzes Minimum.

Wenn man die Gl. (22) mit der Beziehung $\varrho = \frac{[H^+]}{K_S + [H^+]}$ (ϱ = Dissoziationsrest der Säure) vergleicht, so erkennt man, daß sowohl Lm_H als auch ϱ mit steigender $[H^+]$ (sinkendem pH) zunehmen. Auch verläuft der Anstieg vom Tiefpunkt ($Lm_{Min.}$, $\varrho \doteq 0$) zuerst flach und dann immer steiler. In gleicher Weise sieht man aus Gl. (21) und aus der Beziehung $\alpha = \frac{K_S}{K_S + [H^+]}$

(α = Dissoziationsgrad), daß sowohl Lm_{OH} als auch α mit sinkender $[H^+]$ (steigendem pH) zunehmen. Auch hier ist vom Tiefstpunkt ausgehend zuerst ein geringes und dann ein immer stärkeres Ansteigen zu bemerken. Wenn man nun nicht $[H^+]$, sondern pH als Abszisse aufträgt, erkennt man, daß die oben entwickelte Ähnlichkeit im Kurvenverlauf $L = f$ (pH) und α bzw. $\varrho = f$ (pH) nur im Anfangslauf vom Tiefstpunkt ausgehend besteht, da sich bei tieferen oder höheren pH-Werten die ϱ- bzw. α-Kurve wieder abflacht, während die Lm-Kurve weiter steil verläuft (α und ϱ tendieren ja gegen 1, während Lm laufend steigt, wenn man immer mehr ansäuert bzw. alkalisiert).

Während die Funktion $Lm_{allg.} = f$ (pH) durch eine Kurve, die ein Minimum aufweist, dargestellt wird, laufen die ϱ- bzw. α-Kurven nicht ineinander, sondern schneiden sich irgendwo, wenn auch der Schnitt oft sehr schleifend ist. Eine Parallelität zwischen der L-Kurve und dem ϱ-α-Kurvenpaar besteht aber insofern, als für Salze vom Typus AP das Minimum der Löslichkeit beim gleichen pH-Wert liegt, der auch dem Schnittpunkt

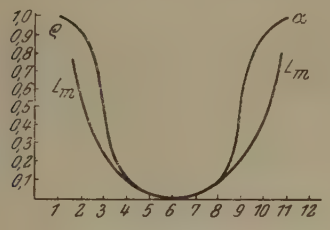


Abb. 2. Schematische Darstellung von Dissoziations- und Löslichkeitskurven; Salz AP; $K_S = 10^{-3}$, $K_{SB} = 10^{-9}$, $pH_{Min} = 6$.

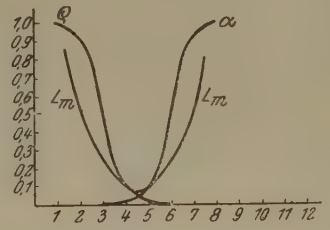


Abb. 3. Schematische Darstellung von Dissoziations- und Löslichkeitskurven; Salz AP; $K_S = 10^{-3}$, $K_{SB} = 10^{-6}$, $pH_{Min} = 4{,}5$.

zwischen der ϱ-Kurve der Penicillinsäure und der α-Kurve der Kationensäure der Base zugeordnet ist. In obenstehenden zwei schematischen Darstellungen (Abb. 2 und 3) sind die Verhältnisse für Salze vom Typ AP mit zwei verschiedenen Quotienten K_S/K_{SB} skizziert. Selbstverständlich gelten hier für Lm und α bzw. ϱ zwei verschiedene Ordinatenmaßstäbe.

Dem gleitenden Schnittpunkt der α- und ϱ-Kurven in Abb. 2 entspricht ein breites Löslichkeitsminimum, während bei Abb. 3 dem scharfen Schnittpunkt ein spitzes Minimum entspricht. Zieht man durch pH_{Min} eine Vertikale, so wird die Zeichnung in zwei vollkommen symmetrische Hälften geteilt, welche Symmetrie sofort auch beim Vergleich von Gl. (21) und (22) erkenntlich wird. Entsprechend dieser Symmetrie ist z. B. die Löslichkeit bei pH 4 in Abb. 2 gleich der bei pH 8, da pH 4 um ebensoviel unter pH_{Min} 6 liegt, wie pH 8 darüber. Durch die Art der halblogarithmischen Darstellung ergibt sich auch, daß trotz des Wurzelausdruckes in Gl. (21) und (22) der Anstieg der beiden Steiläste der Lm-Kurve bei tieferen bzw. höheren pH-Werten geradlinig verläuft. Dieser Kurvenverlauf für Lm gilt natürlich nur so weit, als keine freie Base oder Säure ausfällt; tritt dies ein, so zeigen sich Knicke in der Kurve und der Löslichkeitsanstieg erfolgt noch viel steiler. Es sei hier erwähnt, daß bei den meisten Penicillinsalzen vom Typus AP Verhältnisse ähnlich der Abb. 2 vorliegen.

Etwas andere Verhältnisse gelten für Salze vom Typus AP_2, wobei angenommen werde, daß in den fraglichen pH-Gebieten die Dissoziation der Kationensäure A^{2+} nur nach der 1. Stufe verläuft.

Vergleicht man wieder Gl. (27) mit der obigen ϱ-Beziehung und Gl. (26) mit der α-Beziehung, ergeben sich zunächst qualitativ ganz ähnliche Verhältnisse wie oben für AP angegeben.

Auch hier zeigt sich, beiderseits vom Tiefstpunkt (Lm_{Min}, α bzw. $\varrho \doteq 0$) ausgehend, ein zuerst flaches und dann steileres Ansteigen. Der späteren Verflachung der ϱ- bzw. α_1-Kurven steht auch hier wieder ein weiteres steiles Ansteigen der beiden Äste der Lm-Kurven gegenüber. Ein Unterschied gegenüber den Verhältnissen für die Salze AP besteht aber darin, daß der Schnittpunkt der ϱ- bzw. α_1-Kurve für die Penicillinsäure bzw. die Kationensäure A^{2+} nicht mehr beim selben pH-Wert liegt, bei dem die Minimallöslichkeit auftritt. Der Unterschied ist allerdings nicht groß und beträgt nur etwa 0,15 pH-Einheiten (siehe später, Kapitel E).

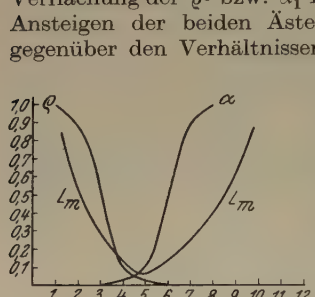


Abb. 4. Schematische Darstellung von Dissoziations- und Löslichkeitskurven; Salz AP_2: $K_S = 10^{-3}$, $K_{SB_1} = 10^{-6}$, $pH_{Min} = 4{,}65$.

Weiters herrscht links und rechts von der durch pH_{Min} gezogenen Senkrechten keine Symmetrie mehr: Die Lm-Kurve steigt im sauren Gebiet wesentlich stärker an als im entsprechend alkalischen. Diese Unsymmetrie zeigt sich auch beim Vergleich der Formeln (26) und (27). Aus der nebenstehenden Skizze (Abb. 4) gehen die Verhältnisse deutlich hervor, wobei die meist zutreffende Annahme gemacht wurde, daß K_S und K_{SB} nur um wenig, z. B. 3 Zehnerpotenzen, voneinander verschieden sind.

Um sich eine Vorstellung zu machen, in welchem Ausmaß sich die Löslichkeit im alkalischen Milieu gegenüber der in reinem Wasser erhöht, seien für Basenpenicilline AP mit den K_{SB}-Werten von 10^{-6} bis 10^{-10} die Vergrößerungsfaktoren f_3 für die pH-Werte 7, 8, 9 und 10 berechnet, wobei natürlich die nicht zutreffende Annahme gemacht wurde, daß auch bei den

Tabelle 1. Vergrößerungsfaktoren f_3 von Salzen des Typus AP für verschiedene Werte von K_{SB} und pH.

pH	K_{SB}				
	10^{-6}	10^{-7}	10^{-8}	10^{-9}	10^{-10}
	f_3	f_3	f_3	f_3	f_3
7	3,32	1,41	1,05	1,005	1,0005
8	10,05	3,32	1,41	1,05	1,005
9	31,60	10,05	3,32	1,41	1,05
10	100,00	31,60	10,05	3,32	1,41

hohen pH-Werten kein Ausfall der freien Base stattfindet. Bei den K_{SB}-Werten von 10^{-6} bzw. 10^{-7} muß wegen $f_1 < 1$ der Faktor f_3 noch mit f_1 multipliziert werden, wodurch der gesamte Vergrößerungsfaktor für die Löslichkeit für diese beiden K_{SB}-Werte kleiner ist als er in der Tabelle 1 in der 2. und 3. Kolonne angegeben ist.

Man erkennt also z. B., daß bei pH = 7 und bei $K_{SB} = 10^{-9}$ der Faktor f_3 praktisch = 1 ist, also die $Lm_7 \doteq Lm_W$ ist, wie dies auch oben angegeben wurde.

Man sieht weiter, daß sich mit zunehmender Stärke der Base (abnehmendem K_{SB}) die Löslichkeiten der Basenpenicilline in den alkalischen Bereichen immer weniger von der Löslichkeit im reinen Wasser unterscheiden. Dies ist auch damit erklärlich, daß eine starke Base durch eine andere (z. B. NaOH) viel schwerer aus ihren Salzen „ausgetrieben" wird, als dies bei schwachen Basen der Fall ist.

Abschließend seien noch die Werte für f_4 für Penicillin-G- und Penicillin-V-Säure mit den Konstanten $K_S = 2 \cdot 10^{-3}$ bzw. $2{,}2 \cdot 10^{-3}$ (25° C) ebenfalls für verschiedene pH-Werte angegeben.

Aus der letzten Kolonne, gemäß der für K_S als abgerundete Zahl 10^{-3} angenommen wurde, und aus der vorletzten Kolonne der Tabelle 1 zeigt sich wieder die Symmetrie in bezug auf $pH = \frac{9+3}{2} = 6$, da z. B. bei pH 6 — 2 = 4 der Vergrößerungsfaktor der Löslichkeit derselbe ist wie bei 6 + 2 = 8, nämlich 1,05.

Auch hier gelten die Werte für f_4 nur bis zu einem pH von etwa 3, da unter diesem bereits Penicillinsäure auszufallen beginnt.

In der Tabelle 3 sind endlich für den Fall eines Basenpenicillins AP_2 mit $K_S = 10^{-3}$ und $K_{SB_1} = 10^{-6}$, also $pH_{Min} = 4{,}65$ (Typ DBED-Penicillin) die Vergrößerungsfaktoren f_3 und f_4 bei verschiedenen pH-Werten angegeben. Da unter der obigen Annahme $f_1 < 1$ ($\doteq 0{,}85$) ist, müssen diese Werte für f_3 und f_4 wieder mit dem konstanten Faktor f_1 multipliziert werden.

Tabelle 2. Vergrößerungsfaktoren f_4 von Salzen des Typus AP für verschiedene Werte von K_S und pH.

pH	K_S		
	$2 \cdot 10^{-3}$	$2{,}2 \cdot 10^{-3}$	10^{-3}
	f_4 für *G*	f_4 für *V*	f_4
5	1,0025	1,0022	1,005
4	1,025	1,022	1,05
3	1,22	1,206	1,41
2	2,45	2,36	3,32
1	7,14	6,82	—

Tabelle 3. Vergrößerungsfaktoren f_3 und f_4 bei Salzen des Typus AP_2 mit $K_S = 10^{-3}$ und $K_{SB_1} = 10^{-6}$ für verschiedene Werte von pH.

pH	f_4	pH	f_3
4	1,066	5	1,03
3	1,59	6	1,26
2	4,95	7	2,22
1	21,68	8	4,64
0	100,00	9	10,00

Deutlich sieht man aus dieser Tabelle die Unsymmetrie in bezug auf pH = 4,5 ($\doteq 4{,}65$), dergestalt die Löslichkeit im sauren Bereich wesentlich stärker ansteigt als im alkalischen, wo allerdings die Dissoziation nur nach der 1. Stufe berücksichtigt wurde.

E. Die Minimallöslichkeit.

Für jedes Basenpenicillin existiert ein pH-Gebiet bzw. pH-Wert, bei dem die Löslichkeit ein Minimum aufweist. Meist fällt dieses pH_{Min} nicht mit dem pH_W der rein wäßrigen Lösung des Salzes zusammen, so daß zu dieser Lösung mehr oder weniger Säure bzw. Lauge zugesetzt

werden muß (es genügen meist einige Tropfen 0,1 n Lösung), um das pH_{Min} einzustellen.

Nachfolgend sei kurz die Ermittlung dieses pH_{Min} für die Basenpenicilline vom Typ AP bzw AP_2 besprochen.

Bei Basenpenicillinen vom Typ AP wird das pH_{Min} leicht gefunden, wenn man die Funktion $Lm_{allg.} = f([H^+])$ gemäß Gl. (18) nach $[H^+]$ differenziert und den erhaltenen Ausdruck 0 setzt. Die Differentiation ergibt

$$\frac{dLm}{d[H^+]} = Lp \cdot \frac{1}{2\sqrt{K_{SB}/[H^+] + 1 + K_{SB}/K_S + [H^+]/K_S}} \cdot \frac{[H^+]^2 - K_S K_{SB}}{K_S \cdot [H^+]^2}$$

und das $[H^+]_{Min}$ folgt aus $[H^+]_{Min}^2 - K_S K_{SB} = 0$,

$$\text{also} \quad [H^+]_{Min} = \sqrt{K_S \cdot K_{SB}}, \tag{28}$$

$$\text{also} \quad pH_{Min} = \frac{pK_S + pK_{SB}}{2}. \tag{29}$$

Es ist auch schon aus der symmetrischen Form der Gleichung $Lp = [A^+] \cdot [P^-]$ zu ersehen, daß der pH-Wert für die minimale Löslichkeit gerade in der Mitte zwischen pK_S und pK_{SB} liegen muß. Im Punkte dieser minimalen Löslichkeit muß auch $[A^+] = [P^-]$ bzw. $[A] = [HP]$ sein, wobei letztere Konzentrationen selbstverständlich sehr klein sind. Es ist daher

$$K_{SB} \cdot K_S = \frac{[A] \cdot [H^+]}{[A^+]} \cdot \frac{[H^+] \cdot [P^-]}{[HP]} = [H^+]^2,$$

also wieder ist $[H^+] = \sqrt{K_{SB} \cdot K_S}$.

Vergleicht man Gl. (29) mit Gl. (5), so sieht man, daß pH_w nur dann mit dem pH_{Min} identisch sein wird, wenn zufällig $pLm_w = pK_S$ ist. Da das pH_{Min}, wie auch aus Abb. 2 oder 3 hervorgeht, mindestens um 1,5 pH-Einheiten ober pK_S oder unter pK_{SB} liegt, kann in der Gl. (19) bzw. (20) für diesen pH-Wert das f_3 und f_4 praktisch = 1 gesetzt werden und es ergibt sich die Gleichung $Lm_{Min} = Lm_w \cdot f_1 \cdot f_2$.

Da für Basenpenicilline f_2 ebenfalls = 1 gesetzt werden kann, vereinfacht sich diese Beziehung zu

$$Lm_{Min} = Lm_w \cdot f_1. \tag{30}$$

Für Salze mit $K_{SB} \ll H_w$ (Unterschied mindestens 2 Zehnerpotenzen) ist f_1 ebenfalls $\doteq 1$ und es entsteht als einfachste Beziehung

$$Lm_{Min} = Lm_w,$$

was praktisch bei allen schwerlöslichen Basenpenicillinen vom Typus AP (Procain-Penicillin, Benzylphenyläthylaminpenicillin usw.) der Fall ist. Es sei hier auch wiederholt, daß man die Löslichkeit von AP oberhalb pH_{Min} nach Gl. (21) und unterhalb pH_{Min} nach Gl. (22) zu berechnen

hat. Bei sehr breiten Löslichkeitsminima gemäß Abb. 2 benötigt man diese Formeln aber erst z. B. bei wesentlich höheren (z. B. ober 7) oder wesentlich tieferen (z. B. unter 5) pH-Werten, als sie durch pH_{Min} (z. B. 6) dargestellt werden, weil hier in einem verhältnismäßig weiten pH-Gebiet (5 bis 7) die Löslichkeiten praktisch gleich bleiben; es ist also hier $Lm_{5-7} \doteq Lm_w \doteq Lm_{Min}$ (siehe Abb. 2).

Beim Procain-Penicillin mit einem Lm_w von zirka 10^{-2} ($\doteq 0{,}5\%$ige wäßr. Lösung) und dem $K_{SB} \doteq 10^{-9}$ errechnet sich ein $pH_w = 5{,}5$, während sich für das pH_{Min} ein Wert von etwa $\frac{9+3}{2} = 6$ ergibt. Entsprechend der Tatsache, daß hier $Lm_w >$ als K_S ($p\,Lm_w < pK_S$) ist, ist $pH_w <$ als pH_{Min}; in der graphischen Darstellung (Abb. 2) liegt also pH_w links von pH_{Min}. Wenn also zur gesättigten Lösung des Procain-Penicillins etwas Lauge zugegeben wird, bis ein pH von 6 erreicht ist, so sinkt die Löslichkeit in spurenhaftem Ausmaß. Dies ergibt sich daraus, daß durch die Lauge aus der noch in geringen Mengen vorhandene Säure HP etwas P^- gebildet wird, wodurch das Löslichkeitsprodukt momentan überschritten, etwas AP ausfällt und so die Löslichkeit vermindert wird.

Bei Penicillinsalzen mit viel geringerer Löslichkeit, z. B. $Lm_w = 10^{-4}$, und gleichem $K_{SB} = 10^{-9}$, errechnet sich ein $pH_w = 6{,}5$. Es liegt also dieser pH-Wert über den für die Minimallöslichkeit geltenden pH = 6 (bei $p\,Lm_w >$ als pK_S ist $pH_w >$ als pH_{Min}).

Durch Zugabe von etwas Salzsäure zur gesättigten, wäßrigen Lösung dieses Salzes bis zur Erreichung von pH 6 wird also die Löslichkeit etwas gesenkt. Hier werden wieder die in geringer Menge vorhandenen Mole der freien Base A in A^+ überführt, wodurch das Lp vorübergehend erhöht wird, worauf dann etwas AP ausfällt, also die Löslichkeit abnimmt. Daß im obigen Falle die Vermehrung von P^-, im letzten Falle aber die Vermehrung von A^+ bestimmend für die Löslichkeitserniedrigung beim schwachen Alkalisieren bzw. schwachen Ansäuern der gesättigten, wäßrigen Lösung ist, ergibt sich daraus, daß sich im pH-Gebiet unter 6 verhältnismäßig mehr die Dissoziation der noch in geringer Menge vorhandenen Säure HP, im Gebiet über 6 aber wieder mehr die Dissoziation der geringen Menge des Basenkations A^+ auswirkt (pH = 6 liegt genau zwischen $pK_S = 3$ und $pK_{SB} = 9$!). In gleicher Weise kann man auch den pH-Punkt der minimalen Löslichkeit von AP_2 (stufenweise Dissoziation hintereinander erfolgend) ermitteln. Differenziert man die Gl. (23) nach H^+, so erhält man

$$\frac{d\,Lm}{d[H^+]} =$$

$$= \sqrt[3]{\frac{L_p}{4}} \cdot \frac{2\,[H^+]^3 + [H^+]^2 \cdot (K_{SB_1} + 2\,K_S) - K_S^2 \cdot K_{SB_1}}{3\,K_S^2 \cdot [H^+]^2 \sqrt[3]{((K_{SB_1} + [H^+])/[H^+])^2 \cdot ((K_S + [H^+])/K_S)^4}}.$$

Der Zähler des zweiten Bruches kann als Produkt

$$(2\,[H^+]^2 + K_{SB_1} \cdot [H^+] - K_S \cdot K_{SB_1}) \cdot ([H^+] + K_S)$$

dargestellt werden. Setzt man den 1. Faktor = 0, so erhält man folgenden Wert für $[H^+]_{Min}$:

$$[H^+]_{Min} = -\frac{K_{SB_1}}{4} + \frac{1}{4}\sqrt{K_{SB_1}^2 + 8\,K_S \cdot K_{SB_1}}. \qquad (31)$$

Da $K_S \gg K_{SB_1}$ ist, reduziert sich diese Gleichung auf

$$[H^+]_{Min} \doteq \sqrt{\frac{K_S \cdot K_{SB_1}}{2}} \qquad (32)$$

bzw.

$$pH_{Min} = \frac{pK_S + pK_{SB_1}}{2} + 0{,}15. \qquad (33)$$

Daß hier das pH_{Min} nicht genau in der Mitte zwischen pK_S und pK_{SB_1} zu liegen kommt, sondern mehr ins Alkalische gerückt ist, ergibt sich aus der Unsymmetrie der Gleichung $Lp = [A^{2+}] \cdot [P^-]^2$.

Auch hier kann wieder je nach dem Zahlenverhältnis von $K_{SB_1} : K_S$ theoretisch ein breites oder mehr spitzes Löslichkeitsminimum möglich sein. Für das wichtigste Salz dieses Typs, dem DBED-Penicillin G, und jedenfalls anderer ähnlicher Salze liegt der Fall gemäß Abb. 4, also mit spitzem Löslichkeitsminimum vor. Entsprechend der kleinen Löslichkeit dieses Salzes wird also pH_w größer als der dem Schnittpunkt beider S-Kurven entsprechende pH-Wert sein. Da sich dieser pH-Wert nur um 0,15 unter pH_{Min} befindet, wird auch pH_w größer als pH_{Min} sein. Das dem pH_w entsprechende Lm_w wird hier auch etwas größer als Lm_{Min} sein, da $f_1 < 1$ ist [siehe Gl. (30)]. Auf alle Fälle aber wird man, egal ob ein breites oder spitzes Löslichkeitsminimum vorliegt, oberhalb des Schnittpunktes der ϱ- und α-Kurve, also auch praktisch oberhalb pH_{Min}, die Löslichkeit nach der Formel für Lm_{OH} und unterhalb pH_{Min} nach der für Lm_H geltenden rechnen. Bei sehr exakten Ausrechnungen, die allerdings nur theoretisches Interesse haben, wird man unter den angegebenen Umständen die Löslichkeit in der Nähe von pH_{Min} bzw. $\left(\frac{pK_S + pK_{SB_1}}{2} + 0{,}15\right)$ an Stelle der Formeln für Lm_{OH} bzw. Lm_H, die für $Lm_{allg.}$ gemäß Gl. (24) anwenden, da hier sowohl f_3 wie f_4 etwas von 1 verschieden sind. Tut man dies z. B. nach den Angaben der Abb. 4, so findet man, daß die Löslichkeit bei 4,65 kleiner als bei z. B. 4,5 oder 4,8 ist, wie es auch sein soll. Selbstverständlich sind all diese Unterschiede äußerst gering. Aus Gründen der Unsymmetrie werden im Gegensatz zu den für AP geltenden Verhältnissen für den Fall $pH_{ob.} - pH_{Min} = pH_{Min} - pH_{unt.}$ die Löslichkeitswerte für $pH_{ob.}$ und $pH_{unt.}$ voneinander verschieden sein, wobei im sauren Teil die Löslichkeit stärker zunimmt als im alkalischen (siehe Abb. 4).

F. Die Löslichkeit der Basenpenicilline im sauren oder alkalischen Milieu unter Berücksichtigung der Ausfällung von freier Penicillinsäure bzw. freier Base.

Während im Kapitel D die Löslichkeit unter der Annahme, daß bei Ansäuerung bzw. Alkalisierung keine freie Säure bzw. Base ausfällt, rechnerisch ermittelt wurde bzw. die dort entwickelten Formeln für Basenpenicilline nur in den pH-Gebieten gelten, wo ein solcher Ausfall nicht stattfindet, sollen im vorliegenden die Löslichkeiten gerade in den pH-Gebieten ermittelt werden, in denen es zu einer solchen Ausscheidung kommt. Es sind dies bei unseren Basenpenicillinen meist die pH-Gebiete unter etwa 3 bzw. ober etwa 8 bis 9.

Die genaue Berechnung dieser Grenz-pH-Werte, bis zu welchen die Löslichkeit nach obigen Formeln berechnet werden kann und oberhalb bzw. unterhalb welchen freie Base oder freie Säure ausfällt und andere Formeln Platz greifen müssen, wird im folgenden Kapitel G angegeben.

Unter den neuen Gesichtspunkten des Hinzutrittes eines neuen Bodenkörpers sei zunächst die Lösung eines Basenpenicillins vom Typus AP im alkalischen Milieu behandelt.

Es gilt hier

$$\overline{Lm}_{OH} = A_{fest/1\ Liter} + [A]_{ges.} + [A^+] = [P^-], \tag{34}$$

wobei $A_{fest/1\ Liter}$ die Anzahl der pro 1 Liter ausgefällten Mole der freien Base darstellen. Die konstante Sättigungskonzentration in der wäßrigen Lösung $[A]_{ges.}$, die mit dem Bodenkörper A im Gleichgewicht ist, kann experimentell ermittelt werden. Sie ist meist sehr klein.

Ist beispielsweise die Löslichkeit der reinen Base pro Liter Wasser L_B, so gilt:

$$L_B = A^+ + A, \quad \text{wobei} \quad [A^+] = [OH^-] = \frac{K_w}{[H^+]},$$

wenn man die Dissoziation der Base nach $A = A^+ + OH^-$ auffaßt.

Die Konzentration der gelösten, freien, undissoziierten Base ist dann

$$[A]_{ges.} = L_B - \frac{K_w}{[H^+]}. \tag{35}$$

Da eine reine Basenlösung ungepuffert ist, muß die H^+-Ionenkonzentration sehr genau bestimmt werden und muß beispielsweise zur Herstellung der gesättigten Basenlösung von reinster Base ausgegangen werden. Da aber außerdem die elektrometrische Bestimmung der H^+-Ionenkonzentration in den stärker alkalischen Bereichen nicht sehr genau ausführbar ist, ist es hier besser, die $[H^+]$ auf rechnerischem Wege zu ermitteln und in Gl. (35) einzusetzen. Es gilt ja

$$K_{SB} = \frac{[A]_{ges.} \cdot [H^+]}{[A^+]}$$

und da $[A^+]=[OH^-]=\frac{K_W}{[H^+]}$ und $[A]_{ges.}=L_B-[A^-]$ ist, ist weiter

$$K_{SB}=\frac{(L_B-K_W/[H^+])\cdot[H^+]}{K_W/[H^+]}.$$

Nach Auflösung der quadratischen Gleichung für $[H^+]$ folgt

$$[H^+]=-\frac{K_W}{2L_B}+\sqrt{\frac{K_W^2}{4L_B^2}+\frac{K_{SB}K_W}{L_B}}. \qquad (35a)$$

Es gelten nun folgende 2 Gleichungen:

$$K_{SB}=\frac{[A]_{ges.}\cdot[H^+]}{[A^+]}, \qquad (I)$$

$$Lp=[A^+]\cdot[P^-], \qquad (II)$$

aus denen die 2 Unbekannten $[A^+]$ und $[P^-]$ ermittelt werden können. Es ergibt sich daraus

$$\overline{Lm_{OH}}=Lp\cdot\frac{K_{SB}}{[A]_{ges.}\cdot[H^+]}. \qquad (36)$$

Setzt man für $Lp=Lm_W^2$ (gilt bei $f_1\doteq 1$) aus Gl. (9) ein, erhält man

$$\overline{Lm_{OH}}=Lm_W^2\cdot\frac{K_{SB}}{[A]_{ges.}\cdot[H^+]}=Lm_W\cdot\frac{Lm_W\cdot K_{SB}}{[A]_{ges.}\cdot[H^+]}. \qquad (37)$$

In analoger Weise ergibt sich die Löslichkeit Lm_H im sauren Milieu. Es ist hier $\overline{Lm_H}=[A^+]=[P^-]+[HP]_{ges.}+HP_{fest/1\ Liter}$. Das $[HP]_{ges.}$ ergibt sich wieder aus der Löslichkeit der reinen Penicillinsäure in Wasser; wird diese mit L_S bezeichnet und ist die H^+-Ionenkonzentration in der gesättigten Lösung $[H^+]_S$, so gilt wegen

$$L_S=[HP]_{ges.}+[P^-] \text{ und } [P^-]=[H^+]:$$

$$[HP]_{ges.}=L_S-[H^+]. \qquad (38)$$

Da eine reine Säurelösung ungepuffert ist, muß die pH-Bestimmung mit großer Genauigkeit, also in einer Lösung der reinsten Säure, in destilliertem Wasser durchgeführt werden.

Es sei hier erwähnt, daß wegen der raschen Zersetzlichkeit der amorphen Penicillin-G-Säure hier keine exakten Zahlen erhalten werden können, während dies bei der kristallisierten Penicillin-V-Säure wohl gelingt.

Es gelten nun hier folgende 2 Gleichungen:

$$K_S=\frac{[H^+]\cdot[P^-]}{[HP]_{ges.}}, \qquad (I)$$

$$Lp=[A^+]\cdot[P^-]. \qquad (II)$$

Aus diesen Gleichungen folgt

$$\overline{Lm}_{H} = Lp \cdot \frac{[H^+]}{K_S \cdot [HP]_{ges.}} \qquad (39)$$

bzw. bei $f_1 \doteq 1$

$$\overline{Lm}_{H} = Lm_w^2 \cdot \frac{[H^+]}{K_S \cdot [HP]_{ges.}} = Lm_w \cdot \frac{Lm_w \cdot [H^+]}{K_S \cdot [HP^+]_{ges.}}. \qquad (40)$$

Da in diesen 4 Gl. (36), (37), (39) und (40) die Sättigungskonzentrationen $[A]_{ges.}$ bzw. $[HP]_{ges.}$ sehr klein sind, müssen die entsprechenden Löslichkeiten $\overline{Lm}_{OH}$ bzw. $\overline{Lm}_{H}$ sehr groß sein. Daß sie selbstverständlich viel größer sind als die entsprechenden Löslichkeiten Lm_{OH} oder Lm_{H}, ist klar, da ein Ausfallen z. B. der Penicillinsäure sofort eine Verminderung der P^--Ionen, die mit den H^+-Ionen zu undissoziiertem HP zusammentreten, nach sich zieht, so daß wegen der momentanen Unterschreitung des Löslichkeitsproduktes neues Salz AP in Lösung gehen muß usw.

Dies erkennt man aus folgendem: Die Löslichkeit des Procain-Penicillins bei einem pH-Wert von 3 und unter der Annahme, daß keine Penicillinsäure ausfällt, errechnet sich nach Gl. (22) und unter Berücksichtigung des Wertes $Lm_w \doteq 10^{-2}$ zu

$$Lm_H = Lm_w \cdot \sqrt{\frac{K_S + [H^+]}{K_S}} = 1{,}22 \cdot 10^{-2} = 0{,}012.$$

Aus der Gl. (39), die den Bodenkörper HP berücksichtigt und bei Verwendung des Wertes von $[HP_{ges.}] \doteq 10^{-3}$ ergibt sich eine Löslichkeit von

$$\overline{Lm}_{H} = Lm_w^2 \cdot \frac{[H^+]}{K_S \cdot [HP]_{ges.}} = 10^{-4} \cdot \frac{10^{-3}}{10^{-3} \cdot 10^{-3}} = 0{,}1,$$

welche also rund 10mal größer ist, als sie oben gefunden wurde, wo kein Penicillinsäureausfall angenommen wurde.

Für ein Basenpenicillin vom Typus AP_2 errechnet sich im alkalischen Milieu die Löslichkeit aus folgenden Gleichungen:

$$K_{SB_1} = \frac{[A^+]_{ges.} \cdot [H^+]}{[A^{2+}]}, \qquad (I)$$

$$Lp = [A^{2+}] \cdot [P^-]^2. \qquad (II)$$

Hier wurde angenommen, daß schon das Basenkation A^+ aus der Lösung ausfällt, daß also, wenn die 2. Stufe nicht mehr berücksichtigt wird, $\overline{Lm}_{OH} = A^+_{fest/1\ Liter} + [A^+]_{ges.} + [A^{2+}] = \frac{[P^-]}{2}$ ist.

Aus den beiden Gleichungen errechnet sich

$$\overline{Lm}_{OH} = \sqrt{\frac{Lp}{4} \cdot \frac{K_{SB_1}}{[A^+]_{ges.} \cdot [H^+]}}. \qquad (41)$$

Drückt man nach Gl. (12) Lp durch Lm_w ($f_1 \doteq 1$) aus, erhält man

$$\overline{Lm}_{OH} = \sqrt{Lm_w^3 \cdot \frac{K_{SB_1}}{[A^+]_{ges.} \cdot [H^+]}} = Lm_w \sqrt{\frac{Lm_w \cdot K_{SB_1}}{[A^+]_{ges.} \cdot [H^+]}}. \quad (42)$$

Wird bei der Bestimmung der Löslichkeit auch die Dissoziation in der 2. Stufe berücksichtigt und fällt nur A, nicht aber auch A^+ aus der Lösung aus, so ergeben sich folgende 3 Gleichungen:

$$K_{SB_1} = \frac{[A^+] \cdot [H^+]}{[A^{2+}]}, \quad (I)$$

$$K_{SB_2} = \frac{[A]_{ges.} \cdot [H^+]}{[A^+]}, \quad (II)$$

$$Lp = [A^{2+}] \cdot [P^-]^2. \quad (III)$$

Es ist wieder $\overline{Lm}_{OH} = A_{fest/1\ Liter} + [A]_{ges.} + [A^+] + [A^{2+}] = \frac{[P^-]}{2}$.

Aus den 3 Gleichungen ergibt sich:

$$\overline{Lm}_{OH} = \sqrt{\frac{Lp}{4} \cdot \frac{K_{SB_1} \cdot K_{SB_2}}{[A]_{ges.} \cdot [H^+]^2}} \quad (43)$$

bzw.

$$\overline{Lm}_{OH} = \sqrt{Lm_w^3 \cdot \frac{K_{SB_1} \cdot K_{SB_2}}{[A]_{ges.} \cdot [H^+]^2}} = Lm_w \sqrt{\frac{Lm_w \cdot K_{SB_1} K_{SB_2}}{[A]_{ges.} [H^+]^2}}. \quad (44)$$

Wird schließlich der Fall ins Auge gefaßt, daß die Dissoziation nach beiden Stufen verläuft und daß A^+ und A aus der Lösung ausfallen, gelten folgende Gleichungen:

$$K_{SB_1} = \frac{[A^+]_{ges.} \cdot [H^+]}{[A^{2+}]}. \quad (I)$$

$$K_{SB_2} = \frac{[A]_{ges.} \cdot [H^+]}{[A^+]_{ges.}}, \quad (II)$$

$$Lp = [A^{2+}] \cdot [P^-]^2. \quad (III)$$

Es ist hierbei

$$\overline{Lm}_{OH} = A_{fest/1\ Liter} + A^+_{fest/1\ Liter} + [A]_{ges.} + [A^+]_{ges.} + [A^{2+}] = \frac{[P^-]}{2}.$$

Aus den 3 Gleichungen folgt:

$$\overline{Lm}_{OH} = \sqrt{\frac{Lp}{4} \cdot \frac{K_{SB_1} \cdot K_{SB_2}}{[A]_{ges.} \cdot [H^+]^2}}$$

bzw.

$$\overline{Lm}_{OH} = \sqrt{Lm_w^3 \cdot \frac{K_{SB_1} \cdot K_{SB_2}}{[A]_{ges.} \cdot [H^+]^2}} = Lm_w \sqrt{\frac{Lm_w \cdot K_{SB_1} K_{SB_2}}{[A]_{ges.} \cdot [H^+]^2}},$$

wobei also diese Gleichungen mit den Gl. (43) bzw. (44) identisch sind, weil beim Produkt der Dissoziationskonstanten $K_{SB_1} \cdot K_{SB_2}$, $[A^+]_{ges.}$ genau so wie $[A^+]$ herausfällt.

Die Löslichkeit im sauren Milieu unter Berücksichtigung des Ausfalles der freien Penicillinsäuren errechnet sich aus folgenden 2 Gleichungen:

$$K_S = \frac{[P^-] \cdot [H^+]}{[HP]_{ges.}}, \qquad (I)$$

$$Lp = [A^{2+}] \cdot [P^-]^2. \qquad (II)$$

Es ist hierbei $\overline{Lm_H} = [A^{2+}] = \frac{[P^-]}{2} + \frac{[HP]_{ges.}}{2} + \frac{HP_{fest/1\ Liter}}{2}$.

Aus (I) und (II) folgt

$$\overline{Lm_H} = Lp \frac{[H^+]^2}{K_S^2 \cdot [HP]^2_{ges.}} \qquad (45)$$

bzw.

$$\overline{Lm_H} = 4\, Lm_w^3 \cdot \frac{[H^+]^2}{K_S^2 \cdot [HP]^2_{ges.}} = L m_w \frac{4\, Lm_w^2 \cdot [H^+]^2}{K_S^2 \cdot [HP]^2_{ges.}}. \qquad (46)$$

Für Basenpenicilline AP_2 mit $f_1 < 1$, z. B. DBED-Penicillin, muß in Gl. (42), (44) und (46) statt Lm_w^3 $Lm_w^3 \cdot f_1^3$ gesetzt werden.

Auch hier erscheinen in den Gl. (41), (42), (43), (44), (45) und (46) die sehr kleinen Werte für die konstanten Sättigungskonzentrationen der Basen bzw. Penicillinsäure im Nenner des Bruches, so daß hierdurch ein größerer Wert für die Löslichkeit $\overline{Lm}$ resultiert, als er sich durch die Gl. (26) und (27) für Lm ergibt. Es sei hier noch erwähnt, daß man aus obigen Gleichungen für $\overline{Lm_{OH}}$ bzw. $\overline{Lm_H}$ umgekehrt aus der beobachteten Löslichkeit in pH-Gebieten, wo ein Ausfall der freien Base oder Säure festgestellt ist, die Sättigungskonzentration dieser $[A]_{ges.}$ bzw. $[HP]_{ges.}$ errechnen kann. Auf diese Weise gelingt es unter Umständen, diese Konzentrationen, die sich wie bei der Penicillin-G-Säure schwer experimentell bestimmen lassen, auf rechnerischem Wege zu ermitteln (siehe später).

G. Die Bestimmung der Grenz-pH-Werte.

Häufig erscheint es notwendig, jene Grenz-pH-Werte (pH_G, H^+_G) schon rechnerisch ermitteln zu können, ober- bzw. unterhalb welcher ein Ausfallen der freien Basen oder Säuren als feste Bodenkörper neben dem ungelöst gebliebenen Basenpenicillin zu erwarten ist. Selbstverständlich muß bei dieser Berechnung die Sättigungskonzentration der Base bzw. Säure $[A]_{ges.}$ bzw. $[HP]_{ges.}$, wie sie sich gemäß Gl. (35) bzw. (38) aus den Löslichkeitsdaten L_B und L_S errechnen, bekannt sein. Für Basenpenicilline vom Typus AP gilt für die Ermittlung des Grenz-pH im alkalischen Milieu folgendes:

Da $Lm_{OH} = [A^+] + [A]$ ist, so gilt

$$K_{SB} = \frac{[A] \cdot [H^+]}{[A^+]} = \frac{[A] \cdot [H^+]}{Lm_{OH} - [A]}.$$

Beim Grenz-pH, wo A gerade auszufallen beginnt, also wo gerade noch die Beziehung $Lm_{OH} = (A^+] + [A]$ zu Recht besteht, gilt

$$[A] = [A]_{ges.} \text{ und daher } K_{SB} = \frac{[A]_{ges.} \cdot [H^+]_G}{Lm_{OH} - [A]_{ges.}}.$$

Für Basenpenicilline, bei denen K_{SB} und K_S sehr weit voneinander verschieden sind, und bei denen also neben $f_2 = 1$ auch $f_1 = 1$ ist, kann man für Lm_{OH} den Wert der Gl. (21) einsetzen. Man erhält dann

$$K_{SB} = \frac{[A]_{ges.} \cdot [H^+]_G}{Lm_W \sqrt{\frac{K_{SB} + [H^+]_G}{[H^+]_G}} - [A]_{ges.}},$$

woraus sich das $[H^+]_G$ im alkalischen Gebiet zu

$$[H^+]_{G,\,alk.} = -\frac{K_{SB}}{2} + \frac{K_{SB}}{2\,[A]_{ges.}} \sqrt{[A]^2_{ges.} + 4\,Lm_W{}^2} \qquad (47)$$

ergibt.

Für das saure Gebiet errechnet sich ebenso wegen $Lm_H = [HP]_{ges.} + [P^-]$:

$$K_S = \frac{[H^+] \cdot [P^-]}{[HP]} = \frac{[H^+]_G\,(Lm_H - [HP]_{ges.})}{[HP]_{ges.}} =$$

$$= \frac{[H^+]_G \cdot \left(Lm_W \sqrt{\frac{K_S + [H^+]_G}{K_S}} - [HP]_{ges.} \right)}{[HP]_{ges.}},$$

woraus sich das $[H^+]_G$ in saurer Lösung zu

$$[H^+]_{G,\,ac.} = \frac{K_S \cdot [HP]^2_{ges.}}{2\,Lm_W{}^2} + \frac{K_S \cdot [HP]_{ges.}}{2\,Lm_W{}^2} \cdot \sqrt{[HP]_{ges.}{}^2 + 4\,Lm_W{}^2} \qquad (48)$$

ergibt.

Wenn bei Basenpenicillinen vom Typ AP $f_1 < 1$ ist (praktisch kaum der Fall), so muß in Gl. (47) bzw. (48) an Stelle Lm_W, $Lm_W \cdot f_1$ gesetzt werden.

Aus der Gl. (47) ist deutlich ersichtlich, daß im alkalischen Milieu bei einem Basenpenicillin mit großem Lm_W und kleinem $[A]_{ges.}$ schon bei niedrigem pH (großes $[H^+]_G$) die Base auszufallen beginnt; in gleicher Weise zeigt die Gl. (48), daß ein großes Lm_W und ein kleines $[HP]_{ges.}$ ein kleines $[H^+]_{G,\,ac.}$ ergibt, daß also schon bei relativ hohem pH die Säure HP auszufallen beginnt.

Bei der praktischen Anwendung der Gl. (47) und (48) ergeben sich sehr rasch Vereinfachungen, da manche Größen als additive Glieder zu vernachlässigen sind.

In ähnlicher Weise ergibt sich das $[H^+]_{G,\ alk.}$ für AP_2 im alkalischen Gebiet, sofern angenommen wird, daß nur A und nicht auch A^+ schwer wasserlöslich ist und daß hier die Dissoziation nur in der 2. Stufe verläuft, während die Dissoziation nach der 1. Stufe praktisch schon beendet ist:

$$K_{SB_2} = \frac{[A] \cdot [H^+]}{[A^+]} = \frac{[A]_{ges.} \cdot [H^+]_G}{Lm_{OH} - [A]_{ges.}} =$$

$$= \frac{[A]_{ges.} \cdot [H^+]_G}{Lm_w \sqrt[3]{\frac{[H^+]_G^2 + K_{SB_1} \cdot [H^+]_G + K_{SB_1} \cdot K_{SB_2}}{[H^+]_G^2}} - [A]_{ges.}} \qquad (49)$$

wobei für Lm_{OH} der entsprechend reduzierte Ausdruck nach Gl. (25) eingesetzt wurde.

Bei der Auflösung ergibt sich für $[H^+]_G$ aber eine komplizierte Gleichung höheren Grades und ist es hier einfacher, daß $[H^+]_{G,\ alk.}$ durch Probieren aus obiger Gl. (49) zu ermitteln.

Wieder muß bei Salzen mit $f_1 < 1$ [DBED-Penicillin in Gl. (49)] an Stelle Lm_w, $Lm_w \cdot f_1$ gesetzt werden.

Im sauren Gebiet errechnet sich für AP_2 das Grenz-pH wie folgt:

$$K_S = \frac{[H^+] \cdot [P^-]}{[HP]} = \frac{[H^+]_G \,(2\,Lm_H - [HP]_{ges.})}{[HP]_{ges.}} =$$

$$= \frac{[H^+]_G \cdot \left(2\,Lm_w \sqrt[3]{\left(\frac{K_S + [H^+]_G}{K_S}\right)^2} - [HP]_{ges.}\right)}{[HP]_{ges.}},$$

woraus sich ergibt

$$[H^+]_G{}^3 - [H^+]_G \frac{K_S{}^2 \cdot [HP]^3_{ges.}}{8\,Lm_w{}^3} - \frac{[HP]^3_{ges.} \cdot K_S{}^3}{8\,Lm_w{}^3} = 0. \qquad (50)$$

Durch Probieren kann man dann wieder das $[H^+]_G$ ermitteln.

Im Falle $f_1 < 1$ muß wieder in Gl. (50) statt Lm_w, $Lm_w \cdot f_1$ eingesetzt werden.

In der Praxis ist es möglich, daß aus Gründen der Übersättigung ein Ausfall von freier Base oder Säure bei kleinerer bzw. größerer H^+-Konzentration eintritt als diese durch das $[H^+]_G$ bestimmt ist. Selbstverständlich kann man auch für dieses übersättigte Gebiet die Formeln für Lm_{OH} und Lm_H verwenden, ohne schon die Formeln für $\overline{Lm}_{OH}$ und $\overline{Lm}_H$ benützen zu müssen.

Die Ausdrücke gemäß den Gl. (47), (48), (49) und (50) werden auch erhalten, wenn an Stelle des Lm_{OH} gemäß Gl. (21) bzw. (25) (reduziert) oder des Lm_H nach Gl. (22) bzw. (27), die Löslichkeiten $\overline{Lm}_{OH}$ nach Gl. (37) bzw. (44) und $\overline{Lm}_H$ nach Gl. (40) bzw. (46) eingesetzt werden. Die beiden Grenz-pH-Werte sind ja die einzigen pH-Werte, bei denen das nach den jeweiligen Formeln berechnete Lm_{OH} bzw. Lm_H mit dem nach anderen Formeln berechneten $\overline{Lm}_{OH}$ bzw. $\overline{Lm}_H$ übereinstimmt.

Einen ungefähren Anhaltspunkt über die Grenz-pH-Werte, wodurch die Probiermethode für AP_2 rascher zum Ziel führt, erhält man beim Vergleich von z. B. $[A]_{ges.}$ bzw. $[HP]_{ges.}$ mit Lm_w; wenn beispielsweise $Lm_w = 10^{-3}$ und $[A]_{ges.} = 10^{-2}$ ist, so kann das Grenz-pH im Alkalischen nur dort erwartet werden, wo Lm_{OH} mindestens ebenfalls gleich 10^{-2} geworden ist; an Hand der Pufferungskurve gemäß K_{SB_2} kann dann weiter das ungefähre Grenz-pH-Gebiet eingeengt werden.

H. Die Bestimmung der Löslichkeiten unter Berücksichtigung der Aktivitätskoeffizienten.

Während in sehr verdünnten Lösungen in den Massenwirkungsbeziehungen mit Konzentrationen gearbeitet werden kann, müssen in etwas konzentrierteren Lösungen an dessen Stelle mit Aktivitäten (= Konzentration · Aktivitätskoeffizient f) gearbeitet werden.

In den vorliegenden Fällen der Lösungen der schwer wasserlöslichen Basenpenicilline kann man, sofern die Löslichkeit in reinem Wasser oder sehr verdünnten Pufferlösungen bei nicht extrem hohen oder niedrigen pH-Werten bestimmt werden soll, meist in erster Näherung noch mit Konzentrationen arbeiten und erhält, wie aus dem experimentellen Teil ersichtlich ist, immer noch gute Übereinstimmung. Der Vollständigkeit halber seien aber Formeln angegeben, die an Stelle der Konzentrationen die Aktivitäten enthalten.

Diese Formeln haben genaue dieselbe Form wie die obigen, bei denen ohne Aktivitätskoeffizienten gearbeitet wurde, wenn man nur an Stelle von K_{SB}, K_S und L_p die Größen

$$\overline{K}_{SB} = K_{SB} \cdot \frac{f_{A^+}}{f_A},$$

$$\overline{K}_S = K_S \cdot \frac{f_{HP}}{f_{P^-}} \text{ und}$$

$$\overline{Lp} = \frac{L_p}{f_{A^+} \cdot f_{P^-}}$$

einsetzt. Wenn man zur weiteren Vereinfachung $f_{A^+} = f_{P^-} = f$ und $f_{HP} = f_A \doteq 1$ setzt, wodurch keine allzu großen Fehler entstehen, erhält man die vereinfachten Beziehungen

$$\overline{K}_{SB} = K_{SB} \cdot f; \quad \overline{K}_S = \frac{K_S}{f} \quad \text{und} \quad \overline{Lp} = \frac{L_p}{f^2}.$$

Die Größe f selbst ist von den Konzentrationen und den Wertigkeiten aller in der Lösung noch vorhandenen Ionen abhängig.

Das f eines Ions wird definiert durch:

$$\log f = -0{,}357\, \nu^2 \cdot \sqrt{\varepsilon\, c\, \nu^2},$$

wobei ν die Wertigkeit des Ions und $\varepsilon\, c\, \nu^2$ die Summe der Produkte aus den Konzentrationen der einzelnen in der Lösung befindlichen Ionenarten und dem Quadrat der zugehörigen Wertigkeit darstellen. Für ein 1—1-wertiges Salz vom Typus AP gilt:

$$\log f = \frac{1}{2} \cdot (\log f_1 + \log f_2) = -0{,}357 \sqrt{\varepsilon\, c\, \nu^2}.$$

Die Gl. (18) erhält dann die Form:

$$Lm_{\text{allg.}} = \sqrt{\overline{Lp} \cdot \frac{\overline{K}_{SB} + [H^+]}{[H^+]} \cdot \frac{\overline{K}_S + [H^+]}{\overline{K}_S}} =$$

$$= \sqrt{\frac{Lp}{f^2} \cdot \frac{K_{SB} \cdot f + [H^+]}{[H^+]} \cdot \frac{K_S + [H^+] \cdot f}{K_S}},$$

wobei meist für $\sqrt{\overline{Lp}} = \sqrt{\frac{Lp}{f^2}} = Lm_w$ gesetzt werden kann.

Für ein 2—1-wertiges Salz (AP_2) gilt

$$\log f = -2 \cdot 0{,}357 \cdot \sqrt{\varepsilon\, c\, \nu^2}.$$

Die Gl. (23) erhält dann, weil hier $\overline{K}_{SB_1} = K_{SB_1}$ gesetzt werden kann, die Form

$$Lm_{\text{allg.}} = \sqrt[3]{\frac{Lp}{f^3 \cdot 4} \cdot \frac{K_{SB_1} + [H^+]}{[H^+]} \cdot \left(\frac{K_S + [H^+] \cdot f}{K_S}\right)^2}.$$

Wenn $K_{SB_1} \ll H_w$ ist, kann für $\sqrt[3]{\frac{Lp}{f^3 \cdot 4}} = Lm_w$ gesetzt werden, ansonsten müssen Formeln Platz greifen, wie sie der Gl. (24) entsprechen. Auch die Gl. (36) bis (46) können in ähnlich einfacher Weise in die Aktivitätsformeln umgewandelt werden.

Die in obigen Kapiteln entwickelten Gleichungen gelten selbstverständlich in gleicher Weise für irgendwelche andere schwer wasserlösliche Salze vom Typus AP bzw. AP_2.

Abschließend sei noch darauf verwiesen, daß man bei einer Auflösung eines Salzes in Säuren oder Basen viel besser von einer Acidolyse oder Alkalilyse als von einer Hydrolyse spricht. Letzterer Ausdruck soll nur für die Auflösung in Wasser, die auch zu einer geringfügigen Zerlegung in Richtung der freien Säure oder freien Base führt, vorbehalten werden. Die in der Literatur z. B. für die Auflösung eines Salzes in Säuren oft geprägte Ausdrucksweise einer „hydrolytischen Zersetzung bzw. Auflösung durch Säuren" sind daher nicht sinngemäß und müßte man hier wohl besser von „acidolytischer Zerlegung" sprechen.

Reaktionen der Base des Kristallvioletts mit Säuren in organischen Lösungsmitteln*.

Von

Günter Porod, Inge Porod und **Marius Rebek.**

Aus dem Institut für Zellstoff- und Papierchemie der Technischen Hochschule Graz.

Mit 16 Abbildungen.

(Eingelangt am 27. Juli 1955.)

Es werden Systeme der Pseudobase des Kristallvioletts mit organischen Säuren in organischen Lösungsmitteln untersucht. Die Kinetik und das Gleichgewicht dieser Systeme werden mit Hilfe von Leitfähigkeits- und Absorptionsmessungen verfolgt. Der Einfluß einer Variation von Konzentration, Temperatur und Wassergehalt, Säurestärke und Lösungsmittel wird untersucht.

Das Reaktionsschema ist ein solches erster Ordnung. Als vorläufige reaktionschemische Deutung wird ein Gleichgewicht Salz $\rightleftarrows$ Pseudosalz (Ester) vorgeschlagen.

Vor längerer Zeit konnte gezeigt werden[1], daß bei Vereinigung von molaren Mengen verschiedener organischer Säuren mit der Base des Kristallvioletts $[N(CH_3)_2C_6H_4]_3C-OH$ eine zeitabhängige Reaktion einsetzt, deren Ablauf sich durch Leitfähigkeitsmessungen verfolgen ließ, die schließlich zu einem Leitfähigkeitsmaximum führten und so den Stillstand der Reaktion anzeigten.

Durch weitere Versuche[2] wurde nachgewiesen, daß derselbe Leitfähigkeitsendwert erreicht werden konnte, wenn präparativ hergestellte Salze organischer Säuren mit der Kristallviolettbase in Aceton gelöst

* Herrn Prof. Dr. *A. Klemenc* zu seinem 70. Geburtstage gewidmet.

[1] *M. Rebek*, Collection **3**, 155 (1931).

[2] Unveröffentlichte Versuche von *M. Rebek* und *G. Mandrino*.

wurden und der sofort einsetzende Leitfähigkeitsabfall bis zu seinem Minimum verfolgt wurde. Es hatte den Anschein, als ob ein Gleichgewicht bestünde:

$$\underset{\text{Pseudobase}}{R_3COH} + \underset{\text{Säure}}{R'COOH} \rightleftharpoons \underset{\text{Salz}}{R_3COOCR'} + H_2O.$$

Jedenfalls stellt sich ein Zustand ein, der sowohl von seiten des Systems Base + Säure wie auch von seiten des Salzes erreicht werden kann. Wird das Lösungsmittel verdampft und der Rückstand wieder in derselben Menge Aceton gelöst, so beobachtet man wieder genau den gleichen Leitfähigkeitsabfall.

Wir wollen, ohne uns auf bestimmte Mechanismen festzulegen, die Reaktion mit Leitfähigkeitsanstieg (im Sinne des Pfeiles $\rightharpoonup$) als die der „Salzbildung", die umgekehrte, mit Leitfähigkeitsabfall einhergehende Reaktion (im Sinne des Pfeiles $\leftharpoondown$), als „Salzzerfall" bezeichnen.

An Kombinationen von starken Säuren mit der Pseudobase konnte diese Erscheinung nicht beobachtet werden. Sie ist somit an Halbelektrolyte als saure Komponenten der Systeme gebunden.

Da sich die Pseudobase als ein geeignetes Mittel zur Erkennung von sauren Gruppen an komplizierten und empfindlichen organischen Festkörpern (Cellulose, Stärke u. a.) herausgestellt hat, sollte ihre Reaktionsweise mit organischen Säuren einer näheren Prüfung unterzogen werden.

Ziel der vorliegenden Arbeit war zunächst eine Erweiterung der experimentellen Basis durch das Studium des Verhaltens verschiedener Systeme aus organischen Säuren und Kristallviolettbase in Aceton und anderen organischen Lösungsmitteln. Ferner wurde eine reaktionskinetische Deutung der Ergebnisse versucht, wobei vor allem die Leitfähigkeitszahlen als Unterlage dienten. In einigen Fällen konnten diese durch spektroskopische Messungen ergänzt werden. Der Rolle des Lösungsmittels im Ablauf der Reaktionen wurde besonderes Augenmerk geschenkt.

1. Leitfähigkeitsmessungen an Systemen aus Pseudobase und Säuren bzw. an Lösungen der aus Pseudobase und Säuren hergestellten Salze.

Die einzelnen Systeme Pseudobase + Säure wurden so eingerichtet, daß sich äquimolare Lösungen mit den entsprechenden Salzen ergaben. Somit wurde z. B. einem System aus gleichen Volumina 0,02 n Basenlösung und 0,02 n Benzoesäurelösung eine 0,01 n Lösung des Benzoats gegenübergestellt. Die Beobachtung des *Leitfähigkeitsanstieges* bzw. des *Leitfähigkeitsabfalles* mit der Zeit ergab für das angezogene Beispiel folgende Werte:

Tabelle 1.

Benzoat 0,01 n.
Lösungsmittel: Aceton. Temp.: 25° C.
Leitfähigkeit der 0,02 n Benzoesäurelösung,
$\varkappa = 2{,}8 \cdot 10^{-6}$ [Ω^{-1} cm^{-1}].
Leitfähigkeit der 0,02 n Basenlösung,
$\varkappa = 1{,}7 \cdot 10^{-6}$ [Ω^{-1} cm^{-1}].

Salzbildung: Reaktion gleicher Volumina 0,02 n Basenlösung und Benzoesäurelösung		Salzzerfall: Zerfall einer 0,01 n Lösung des Benzoats	
Zeit in Min.	$\varkappa$	Zeit in Min.	$\varkappa$
0	$29{,}7 \cdot 10^{-6}$	0	$480 \cdot 10^{-6}$
5	34,2	13	456
10	37,8	25	416
30	50,3	55	330
70	72,1	85	277
105	81,8	100	258
150	96,0	135	224
180	101	160	212
325	116	305	163
1425	157	1360	157

Die *Gleichgewichtsleitwerte* für die Salzbildung einerseits, wie anderseits für den Salzzerfall bei verschiedenen Konzentrationen und in verschiedenen Lösungsmitteln ergaben sich wie folgt:

Tabelle 2.

	System	Lösungsmittel	Konz. in Mol/l	Salzbildung $\varkappa$	Salzzerfall $\varkappa$
1	Benzoat	Aceton	0,01	$157 \cdot 10^{-6}$	$157 \cdot 10^{-6}$
2	Benzoat	Aceton	0,005	68,6	68,5
3	Benzoat	Aceton	0,0033	47,4	47,4
4	Benzoat	Aceton	0,0025	40,0	39,9
5	Toluylat	Aceton	0,0025	35,7	36,2
6	Monoäthyl-sebacinat	Aceton	0,005	19,7	20,0
7	Lactat	Aceton	0,0025	—	53,5
8	Salicylat	Aceton	0,005	—	203,0
9	o-Nitro-benzoat	Aceton	0,0025	182,0	182,0
10	m-Nitro-benzoat	Aceton	0,0025	171,0	171,0
11	p-Nitro-benzoat	Aceton	0,0025	173,0	173,0
12	Benzoat	Methyläthyl-keton.....	0,005	29,7	29,9

(Fortsetzung der Tabelle 2.)

	System	Lösungsmittel	Konz. in Mol/l	Salzbildung %	Salzzerfall %
13	Benzoat	Cyclohexanon ..	0,005	10,1	10,5
14	Benzoat	Acetophenon ...	0,005	24,4	24,5
15	Benzoat	Essigester	0,005	1,47	1,49
16	Benzoat	Benzoesäure-methylester ..	0,005	4,59	4,62
17	Benzoat	Alkohol	0,0025	60,2	60,1
18	Benzoat	Benzaldehyd ...	0,0025	44,7	44,9
19	Benzoat	Furfurol	0,0025	51,2	51,2
20	Benzoat	Nitrobenzol	0,0025	44,8	45,0
21	Benzoat	Ameisensäure-äthylester	0,0025	65,5	65,5
22	Benzoat	Chloroform	0,0025	5,28	5,32

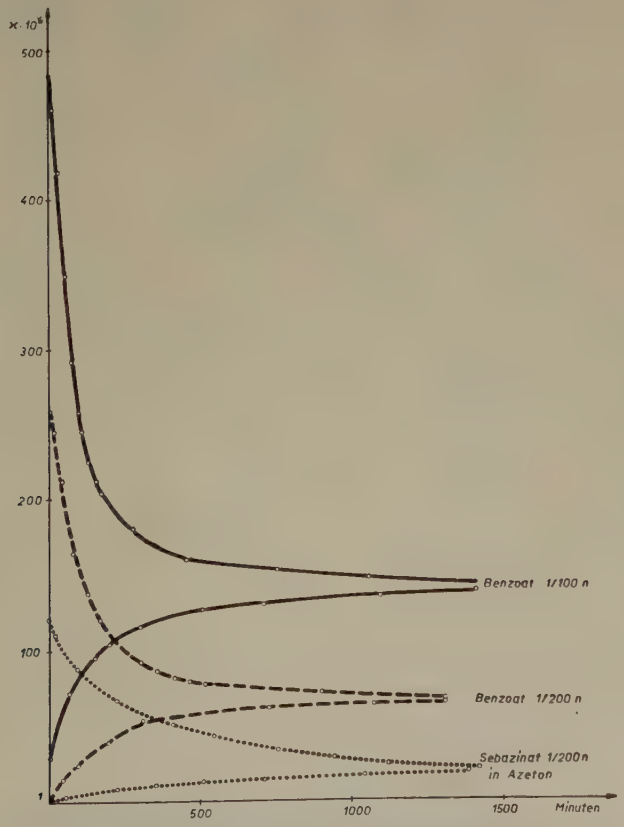


Abb. 1. Zeit-Leitfähigkeits-Diagramme von Salzen der Kristallviolettbase mit Benzoesäure und Sebacinsäure-monoäthylester in Aceton (zu Tabelle 1).

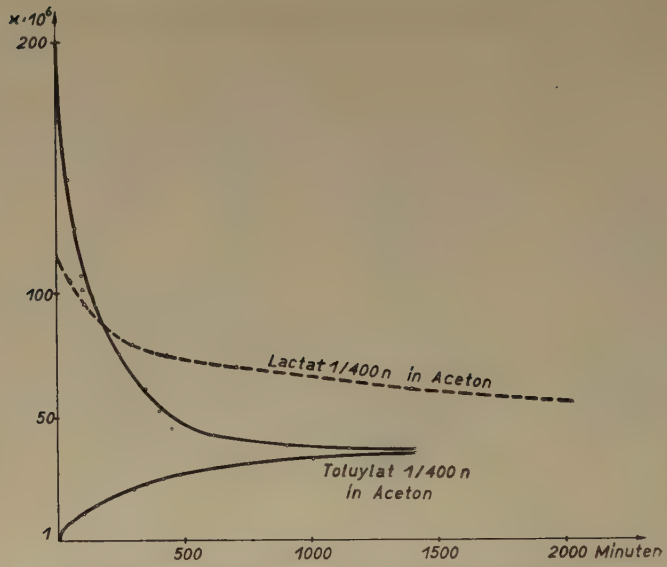


Abb. 2. Zeit-Leitfähigkeits-Diagramme vom Lactat und Toluylat in Aceton.

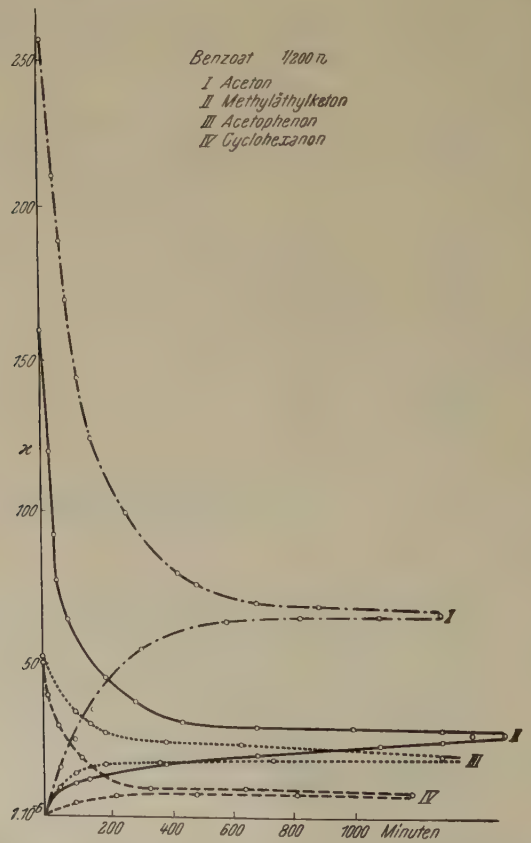


Abb. 3. Zeit-Leitfähigkeits-Diagramme des Benzoats in verschiedenen Lösungsmitteln.

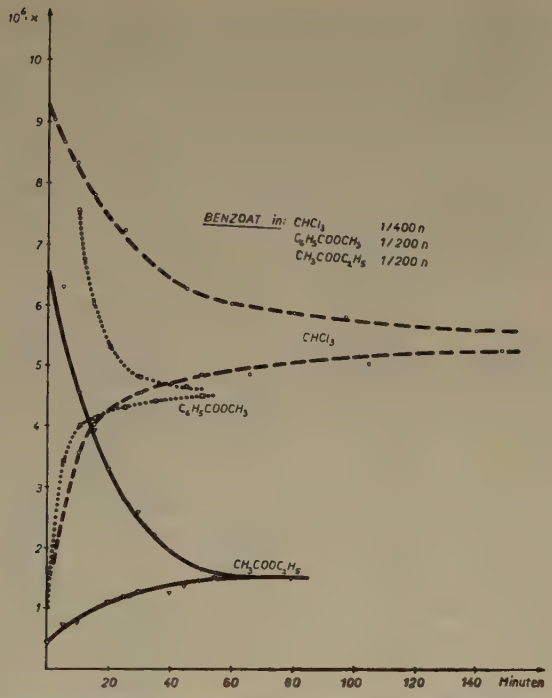


Abb. 4. Zeit-Leitfähigkeits-Diagramme des Benzoats in verschiedenen Lösungsmitteln.

2. Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeitswerte.

Die Temperaturabhängigkeit der Leitwerte im Gleichgewichtszustande wurde für eine 0,0025 n aceton. bzw. alkohol. Benzoatlösung gemessen. Es zeigte sich, daß die Leitfähigkeit mit der Temperatur anstieg. Dieser Effekt ist bereits auf Grund der Viskositätsabnahme ganz allgemein bei Elektrolyten zu erwarten. Es fragt sich, ob darüber hinaus noch ein Effekt im Sinne der *van 't Hoff*schen Reaktionsisochore angenommen werden kann.

An Stelle der Konzentrationen sollen für eine überschlagsmäßige Abschätzung des Effektes die Leitwerte eingesetzt werden, wobei, da der Endleitwert wesentlich tiefer liegt als der Anfangsleitwert der Salzlösung, der Gleichgewichtsleitwert in erster Näherung proportional der Gleichgewichtskonstante gesetzt werden kann.

Zur Auswertung der Meßergebnisse im Sinne der Gleichgewichtsbeeinflussung wurde die Größe $\ln \varkappa$ gegen $1/T$ aufgetragen (Tab. 3, Abb. 5).

Auf Grund der Tabellenzahlen ergeben sich im Diagramm zwei parallel verlaufende Gerade, deren Neigungswinkel der Tangente

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{0{,}89 \cdot 10^4}{6{,}8} = 1{,}31 \cdot 10^3$$

entspricht. Nach der Beziehung $\operatorname{tg} \alpha = q/R$ folgt formal für die Reaktionswärme q der Wert von $2{,}6 \cdot 10^3$ cal.

Das Gleichgewicht besteht darin, daß ein Vorgang und sein Gegenvorgang mit gleicher Geschwindigkeit ablaufen. Wir bezeichnen die Salzbildung als den eigentlichen Vorgang, den Salzzerfall als den Gegenvorgang. Im Ausdruck für die Reaktionsisochore ist K_c der Quotient aus den Konzentrationen der rechten Seite durch die Konzentrationen der linken. Nun nimmt in den oben angeführten Systemen die Leitfähigkeit im Gleichgewichtszustand mit steigender Temperatur zu. Wenn wir probeweise von der Annahme ausgehen, daß für diese Zunahme allein die Verschiebung des Gleichgewichtes im Sinne einer größeren Salzkonzentration verantwortlich ist, dann wäre die Salzbildung als der endotherme und entsprechend der Salzzerfall als der exotherme Vorgang zu betrachten.

Tabelle 3.
Benzoat 0,0025 n in Aceton.

t° C	$1/T$	Im Gleichgewichte $\varkappa$	ln ($\varkappa \cdot 10^5$)
0	$36{,}6 \cdot 10^{-4}$	$22{,}1 \cdot 10^{-6}$	0,786
5	36,0	23,0	0,833
10	35,3	24,6	0,890
25	33,6	32,4	1,158
40	32,0	40,1	1,384
Benzoat 0,0025 n in Alkohol.			
0	$36{,}6 \cdot 10^{-4}$	$44{,}2 \cdot 10^{-6}$	1,478
5	36,0	46,0	1,527
10	35,3	48,9	1,587
25	33,6	64,1	1,862
40	32,0	80,9	2,095

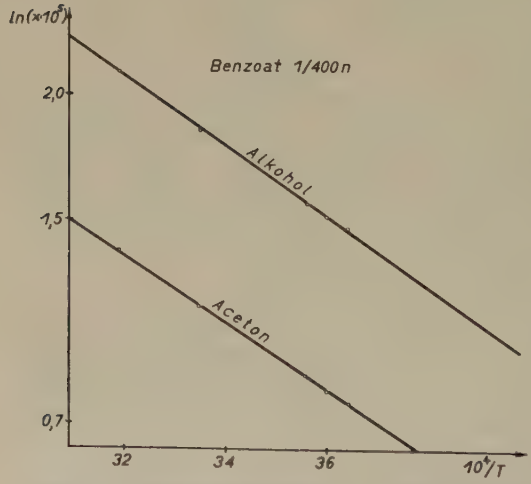


Abb. 5. Temperaturabhängigkeit des Reaktionsgleichgewichtes (Benzoat in Alkohol und Aceton); ln ($\varkappa \cdot 10^5$) gegen $1/T$ (zu Tabelle 3).

Anderseits muß der Leitwertsanstieg auch als Folge der Viskositätsabnahme der Lösung bei Temperaturerhöhung gedeutet werden. Die Leitfähigkeit ist cet. par. der Viskosität verkehrt proportional. Tatsächlich entspricht die gemessene Leitfähigkeitsänderung ungefähr der Änderung, die man auf Grund der Viskositätsabnahme zu erwarten hätte.

Schätzung der Viskositätsveränderung bei Änderung der Temperatur. Die Aktivierungsenergie ist ungefähr ein Drittel bis ein Viertel der Verdampfungswärme. Für Aceton bzw. Alkohol ergeben sich etwa 1,7 Cal, somit Werte, die vom oben ermittelten $q = 2{,}6$ Cal größenordnungsmäßig nicht allzu stark abweichen. Da nun die Viskositätsabnahme allein praktisch schon zur Erklärung der Temperaturabhängigkeit ausreicht, so können die Reaktionen der Systeme Base + Säure $\rightleftharpoons$ Salz + + Wasser nur mit sehr geringer Wärmetönung verbunden sein.

3. Konzentrationsabhängigkeit des Gleichgewichtes.

Der Leitfähigkeitsendwert, der gleicherweise von links nach rechts wie von rechts nach links erhalten werden kann, ist in erster Näherung proportional der Konzentration. Daraus folgt, daß die Gleichgewichtskonstante selbst von der Konzentration im wesentlichen unabhängig ist. Dies ist nach dem Massenwirkungsgesetz nur dann der Fall, wenn rechts wie links gleiche Teilchenzahlen stehen. Wir können dieses Gleichgewicht mit dem Schema $A + B \rightleftharpoons A' + B'$ darstellen.

Tabelle 4. Gleichgewichtswerte der Leitfähigkeit für Benzoat in Aceton bzw. Alkohol bei verschiedenen Konzentrationen.

Mol/l	Aceton $\varkappa$	Alkohol $\varkappa$
0,01	$106 \cdot 10^{-6}$	$176 \cdot 10^{-6}$
0,008	84,0	126,0
0,006	62,5	95,2
0,004	42,3	65,4
0,002	19,8	31,0

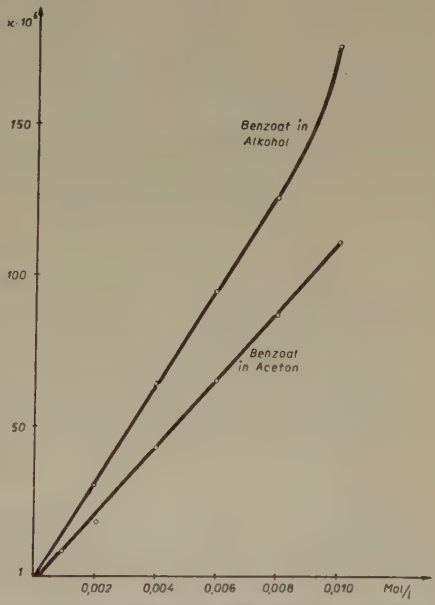


Abb. 6. Konzentrationsabhängigkeit der Gleichgewichtsleitwerte des Benzoats in Alkohol und Aceton (zu Tabelle 4).

Anderseits wird es sich später zeigen, daß der Reaktionsablauf durch einen Reaktionstypus erster Ordnung gedeutet werden kann. Man könnte sich also denken, daß hier zwei simultane Gleichgewichte vorliegen, etwa

$$A \rightleftharpoons A' \quad \text{und} \quad B \rightleftharpoons B',$$

die allerdings durch die Neutralitätsbedingung miteinander gekoppelt sind: es würden somit zwei monomolekulare Reaktionen nebeneinander ablaufen.

Es wurde das Gleichgewicht bei 25° C in verschiedenen Konzentrationen des Benzoats, gelöst in Aceton bzw. Alkohol, gemessen.

Beide Versuchsreihen sind im Diagramm Abb. 6 graphisch dargestellt. Wie man sieht, ist der lineare Zusammenhang zwischen Endleitwert und Konzentration befriedigend erfüllt. Wir untersuchten das Benehmen der beiden Salzbildner für sich in Aceton in Abhängigkeit von der Konzentration.

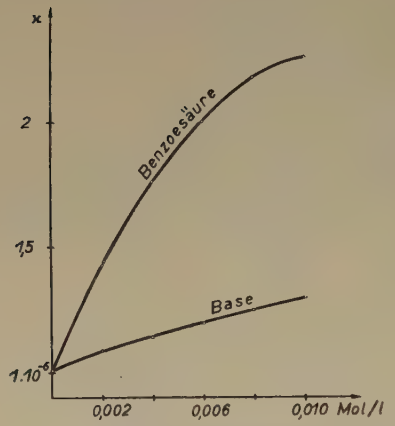


Abb. 7. Konzentrationsabhängigkeit der Leitwerte von Lösungen der Base bzw. Benzoesäure in Aceton (zu Tabelle 5).

Tabelle 5. Konzentrationsabhängigkeit der Leitwerte von Lösungen der Base bzw. der Benzoesäure in Aceton bei 20° C.

Mol/l	Base $\varkappa$	Benzoesäure $\varkappa$
0,01	$1{,}30 \cdot 10^{-6}$	$2{,}25 \cdot 10^{-6}$
0,008	1,25	2,17
0,006	1,21	2,17
0,004	1,14	1,76
0,002	1,08	1,43

Wie zu erwarten, ist die Leitfähigkeit der Komponenten für sich so gering, daß sie bei weiterer Analyse des Gleichgewichtes in erster Näherung vernachlässigt werden darf.

Man sieht, daß die Werte $\varkappa$ der Base im wesentlichen linear ansteigen und daß sie niedriger sind als die der Benzoesäure.

Zur Prüfung, ob das Gleichgewicht der Form

$$A + B \rightleftharpoons A' + B'$$

entspricht, wurden konstante Mengen Base steigende Mengen Benzoesäure zugesetzt. Das Gesamtvolumen blieb dabei konstant.

Nach Einstellung des Gleichgewichtes wurden die Leitwerte gemessen:

Tabelle 6. Gleichgewichtsleitwerte bei 25° C.

Lösungsmittel Aceton cm^3	0,01 n Basenlösung cm^3	0,01 n Benzoesäurelösung cm^3	$\varkappa$
8	1	1	$9{,}14 \cdot 10^{-6}$
7	1	2	10,5
6	1	3	12,0
5	1	4	13,6
4	1	5	14,9

Bezeichnen wir den Anfangswert der Leitfähigkeit mit a, den Gleichgewichtswert mit x, dann ist der Wert $(a - x)$ proportional der Salzmenge, die umgesetzt worden ist. Das Massenwirkungsgesetz nähme somit die Form

$$K = \frac{x^2}{(a-x)^2}$$

an, wenn von beiden Komponenten gleiche Molmengen vorliegen. Sind die Molkonzentrationen der Komponenten ungleich, dann ist zu setzen:

$$K = \frac{x^2}{(a-x)\,(b-x)}.$$

Hier sollen die Konzentrationen der Base (a) bzw. Säure (b) dargestellt werden durch die Anfangsleitwerte gleichkonzentrierter Salzlösungen.

Nun ist bei starken Elektrolyten keine strenge Proportionalität zwischen Konzentration und Leitfähigkeit zu erwarten. Diese Frage wird später unter Absatz 6 näher behandelt, wo gezeigt wird, daß das $\sqrt{c}$-Gesetz mit recht guter Annäherung erfüllt ist. Hier sei zunächst vorweggenommen, daß sich für das Benzoat in Aceton ein Λ_∞ von etwa 66 ergibt. Aus diesem Wert und den Konzentrationen resultieren folgende korrigierte Werte für a und b. Für die x-Werte sind die gemessenen Zahlen eingesetzt (Tabelle 7).

Tabelle 7.

$a \cdot 10^6$	$b \cdot 10^6$	$x \cdot 10^6$
66	66	9,14
66	132	10,50
66	198	12,0
66	264	13,6
66	330	14,9

Tabelle 8.

Konzentrat der Benzoesäure	K
0,001 n	0,025
0,002 n	0,016
0,003 n	0,014
0,004 n	0,014
0,005 n	0,014

Setzen wir die in Tabelle 7 angeführten Werte in den Ausdruck für das Massenwirkungsgesetz ein, so erhalten wir folgende Zahlen für die Konstante (s. Tabelle 8).

Strenge Konstanz besteht somit nicht, obwohl sich die Werte für K, mit Ausnahme des ersten, unverkennbar der von uns angenommenen Form des Gleichgewichtes anpassen.

Es wurden auch Systeme Base : Säure im Molverhältnis wie 2 : 1 und Base : Säure wie 1 : 2 im Gleichgewicht untersucht. Die sich ergebende maximale Salzkonzentration ist in beiden Fällen 0,005 n.

Die Leitwerte für das Gleichgewicht sind:

Base : Säure wie 2 : 1 im Gleichgewicht $\varkappa = 66{,}6 \cdot 10^{-6}$,

Base : Säure wie 1 : 2 im Gleichgewicht $\varkappa = 66{,}2 \cdot 10^{-6}$.

4. Einfluß des Wassers auf das Gleichgewicht.

Werden zu einer 0,01 n aceton. Basenlösung 10 Vol.-% Wasser zugesetzt, so ändert sich der Leitwert mit der Zeit. Nach etwa 23 Stdn. wird ein Maximum erreicht.

Tabelle 9. Anstieg der Leitwerte einer 0,01 n aceton. Basenlösung mit 10 Vol.-% Wasserzusatz.

Lösungsmittel: 90 % Aceton + 10% H_2O, Temperatur 25° C.

Min.	$\varkappa$
0	$1{,}00 \cdot 10^{-6}$
100	4,32
280	5,38
500	6,23
900	7,29
1400	8,83
2200	8,78
2600	8,80

Die aceton. Benzoesäurelösung zeigt bei Wasserzusatz keinen analogen Effekt: der Leitwert bleibt konstant. Ebenso verändert sich die Leitfähigkeit des Lösungsmittels nach Wasserzusatz nicht merklich.

Die Reaktion der Base mit dem Wasser könnte wie folgt verstanden werden:

$$R_3COH + H^+OH^- \rightarrow R_3COH_2^+ + OH^-.$$

Da jedoch Farbvertiefung mit dem Leitwertsanstieg symbat geht, dürfte die Formulierung

$$R_3COH + H^+OH^- \rightarrow R_3C^+H_2O + HO^-$$

wohl richtiger sein.

Wie verhält sich nun der Salzzerfall gegenüber dem Wasserzusatz? Auch ein trockenes Salz wird in Aceton leicht die zum Zerfall notwendigen geringen Mengen Wasser vorfinden. Geht aber Wasser ins Gleichgewicht ein, dann müßten Wasserzusätze die Mengen der Komponenten im Gleichgewicht verändern. Um diesen Schluß zu überprüfen, haben wir Systemen im Gleichgewicht bestimmte Mengen Wasser zugesetzt und die Leitwerte nach Ablauf verschiedener Zeiten bestimmt. Es ergaben sich merkwürdigerweise keinerlei Leitwertsänderungen. Wasser scheint also bei der Einstellung des Gleichgewichtes keine wesentliche Rolle zu spielen.

5. Einfluß der Säurestärke.

Wie schon früher festgestellt werden konnte, ist der Einfluß der Säurestärke auf den Ablauf der Reaktion zwischen Base und Säure bedeutend. Je stärker die Säure, um so rascher strebt das System dem Gleichgewicht zu und um so höher liegt dieses. Ist die verwendete Säure zu stark, dann kann in acetonischen Salzlösungen kein Leitwertsabfall konstatiert werden. Daß überhaupt kein Zerfall stattfindet, darf trotzdem daraus nicht ohne weiteres geschlossen werden, da sich eben Salze starker Säuren in Aceton schwer lösen, und so in der Zeit vom Lösungsbeginn bis zur ersten Messung sehr wohl das Gleichgewicht erreicht sein könnte. Die Löslichkeit der Salze geht mit der Säurestärke antibat: so sind Chlorid, Oxalat und die Nitrobenzoate in Aceton sehr schwer, Benzoat und Acetat

gut, Monoäthylsebacinat sehr gut löslich. Die Gleichgewichtswerte für die Systeme mit den drei Nitrobenzoesäuren seien hier neben den Dissoziationskonstanten der Säuren angeführt:

	Im Gleichgewicht $\varkappa$	Dissoziationskonstanten
o-Nitrobenzoesäure	$182 \cdot 10^{-6}$	$6{,}9 \cdot 10^{-3}$ (18° C)
m-Nitrobenzoesäure	171	$2{,}9 \cdot 10^{-4}$ (25° C)
p-Nitrobenzoesäure	173	$3{,}4 \cdot 10^{-4}$ (25° C)

6. Untersuchungen des Anfangszustandes beim Lösen des Salzes.

Das Salz muß beim Lösen in Ionen gespalten sein. Der Anfangsleitwert für eine 0,01 n aceton. Benzoatlösung ist ungefähr $^1/_3$ desjenigen einer gleichstarken Kaliumchloridlösung in Wasser. Dieser Unterschied kann sehr wohl mit der geringeren Beweglichkeit der großen Ionen und der Funktion des Lösungsmittels erklärt werden. Somit stünde der Annahme vollständiger Dissoziation beim Lösen prinzipiell nichts im Wege.

Tragen wir die Anfangsleitwerte aceton. Benzoatlösungen verschiedener Konzentration in einem Diagramm auf, so ergibt sich eine Gerade. Erst bei größeren Konzentrationen zeigen sich Abweichungen von der Linearität, die aber — wenn wir an der Vorstellung vollständiger Dissoziation festhalten — als Anomalien, wie sie starken Elektrolyten eignen, gedeutet werden können.

Bilden wir die Wurzel aus den Konzentrationen und tragen diese im Diagramm gegen

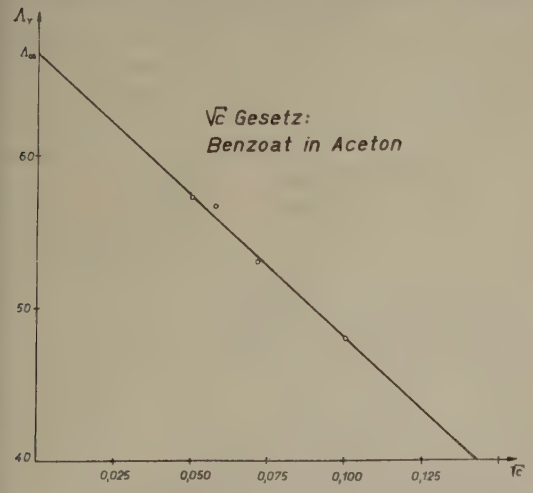


Abb. 8. Darstellung des $\sqrt{c}$-Gesetzes am Benzoat in Aceton (zu Tabelle 11).

Tabelle 10.
Benzoat in Aceton, $t = 25°$ C.
Anfangsleitwerte als $\varkappa$.

Mol/l	$\varkappa$
0,01	$480{,}0 \cdot 10^{-6}$
0,005	266,0
0,0033	189,1
0,0025	144,0

die errechneten Äquivalentleitwerte auf, dann resultiert eine Gerade.

Tabelle 11.

c	
0,1	48,0
0,071	53,2
0,0577	56,7
0,050	57,3

Durch Extrapolation auf die Konzentration 0 erhalten wir $\Lambda_\infty = 66$. Zum Vergleich seien entsprechende Werte für einige Salze in wäßr. Lösung angeführt:

KCl.....	130,1
NaF	90,15
$LiJO_3$	67,4

Somit ist der Wert für das Benzoat größenordnungsgemäß durchaus vernünftig, und die Annahme von der Existenz von Ionen beim Lösen des Salzes erscheint gerechtfertigt.

7. Kinetische Betrachtungen.

Nach den bisherigen Ergebnissen ist die einfachste Annahme für den Reaktionsmechanismus die, daß es sich für beide Arten von Ionen, die im Gleichgewichtszustand beteiligt sind, um pseudomonomolekulare Reaktionen handelt. Diese Annahme soll nun an Hand von Diagrammen eingehend diskutiert werden.

Wir können in erster Näherung, wie wir es schon früher taten, an Stelle von Konzentrationen Leitwerte setzen. Nachdem die Reaktion des Anions mit der Reaktion des Kations indirekt durch die Elektroneutralitätsbedingung gekoppelt ist, wollen wir beide zusammen, Anion und Kation, als einen einheitlichen Stoff betrachten und für seine Konzentrationen die Gesamtleitwerte einsetzen.

Salzzerfall.

Wenn wir von einem Ausgangswert a ausgehen, also vom Leitwert knapp nach dem Lösen des Salzes, dann wären zur Zeit t nur noch x Ionen vorhanden. Der Wert $(a - x)$ entspricht somit der Menge der nicht leitenden Umwandlungsprodukte. Die Geschwindigkeitskonstante der „Hinreaktion" (also das Verschwinden von Ionen) sei k_1 und die für die Rückreaktion k_2. Es gilt

$$\frac{dx}{dt} = -k_1 x + k_2 (a - x).$$

Für das Gleichgewicht folgt

$$\frac{x}{a - x} = \frac{k_2}{k_1} = K.$$

Setzen wir für das Gleichgewicht $x = b$, dann resultiert

$$b = a \cdot \frac{k_2}{k_1 + k_2}.$$

Die Umformung der Geschwindigkeitsgleichung liefert

$$-\frac{dx}{dt} = x (k_1 + k_2) - a k_2.$$

Für $k_1 + k_2 = k$ folgt $b = a \cdot \frac{k_2}{k}$ und

$$-\frac{dx}{dt} = k\,(x - b) \quad \text{bzw.} \quad \frac{dx}{(x-b)} = -k \cdot dt.$$

Integration ergibt $\ln (x - b) = -k\,t + \text{Konst.}$ Zur Zeit 0 ist $x = a$, und wir erhalten $\ln (a - b) = \text{Konst.}$, $\ln \frac{x-b}{a-b} = -k\,t$, $(x - b) = (a - b) \cdot e^{-kt}$.

Die Reaktion als Gesamtvorgang (Hin- und Rückreaktion) ist von rein monomolekularem Typus. Tragen wir $\log (x - b)$ gegen die Zeit auf, so ergeben sich innerhalb der Fehlergrenzen Gerade. Auf diese Art wurden die Benzoate in Aceton, Cyclohexanon, Methyläthylketon, Acetophenon und Chloroform, ferner das Monoäthylsebacinat in Aceton untersucht und sämtliche Reaktionen als solche erster Ordnung befunden.

Tabelle 12.
Benzoat 0,01 n, Lösungsmittel: Aceton, $t = 25°$ C
(Auswertung der Zahlen der Tabelle 1).

Min.	$\log (x - b) - b$
2	2,508
13	2,476
25	2,413
55	2,239
85	2,079
100	2,004
135	1,826
160	1,740
175	1,672

Salzbildung.

Der Anfangswert der Salzbildung unterscheidet sich von dem des Salzzerfalles dadurch, daß bei diesem x zur Zeit $t = 0$ gleich a ist, während es bei jenem zur Zeit $t = 0$ gleich 0 gesetzt werden muß. Die Re-

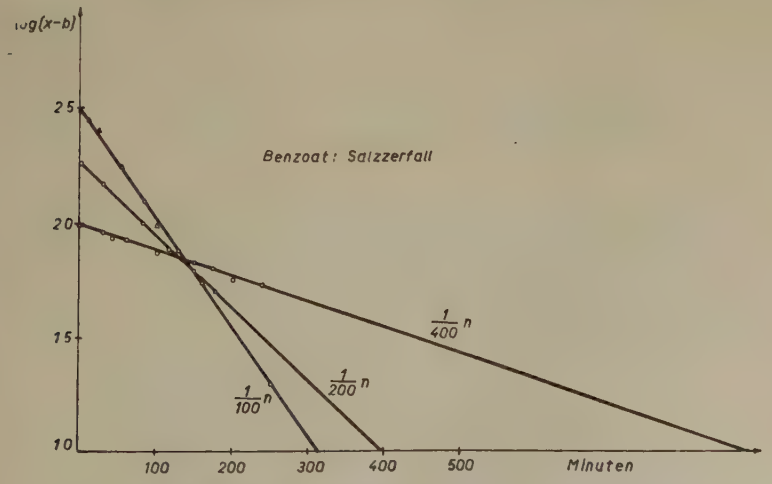


Abb. 9. Reaktionskinetik des Salzzerfalles; Benzoat in Aceton (zu Tabelle 12).

aktionsgleichung lautet auch hier

$$\frac{dx}{dt} = -k_1 x + k_2 (a - x).$$

Da nun x kleiner ist als b, so setzen wir an Stelle von $(x - b)$, $(b - x)$:

$$\frac{dx}{(b - x)} = k\, dt.$$

Durch Integration ergibt sich $-\ln (b - x) = k t +$ Konst. Die Anfangsbedingungen $t = 0$ und $x = 0$ gestatten die Ermittlung der Konstante: $-\ln b =$ konst., worauf

$$\ln \frac{b - x}{b} = -k t \quad \text{bzw.} \quad (b - x) = b\, e^{-kt}$$

folgt.

Die Auswertung des experimentellen Materials in dieser Richtung und die Darstellung der Ergebnisse durch Auftragen von $\log (b - x)$ gegen die Zeit ergibt auch hier durchwegs Gerade. Auch für das System Base + Benzoesäure in Cyclohexanon und Methyläthylketon ergaben sich Gerade.

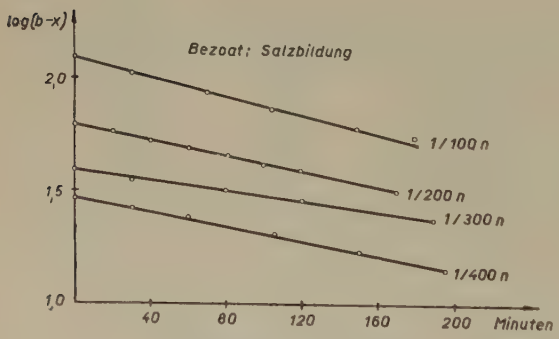


Abb. 10. Reaktionskinetik der Salzbildung; Benzoat in Aceton (zu Tabelle 13).

Tabelle 13.
Benzoat in Aceton 0,01 n, $t = 25°$ C
(Auswertung der Zahlen der Tabelle 1).

Min.	$\log (b - x) + b$
0	2,104
5	2,086
10	2,076
30	2,028
70	1,930
105	1,876
150	1,785
180	1,750

Trotzdem liegt kein streng monomolekulares Reaktionsschema vor: für einen solchen Fall müßten die Geschwindigkeitskonstanten k bei Salzbildung und beim Salzzerfall gleich groß sein, und k müßte sich als unabhängig von der Anfangskonzentration erweisen. Beides trifft nicht zu, wie das Beispiel am Benzoat zeigt (Abb. 11).

Die Geschwindigkeitskonstante zeigt einen Gang, das heißt je konzentrierter die Lösung, desto größer ist k. Hier liegt ein Problem vor, das durch das vorhandene experimentelle Material nicht zur Gänze gelöst werden kann. Offenbar werden die Reaktionen katalysiert, und zwar bei Salzbildung anders als beim Salzzerfall. (Der Gleichgewichtszustand

wird durch die Katalyse nicht beeinflußt.) Es wäre auch kaum verständlich, daß für beide Reaktionen — Salzbildung bzw. Salzzerfall — gleiche Bedingungen vorliegen sollten: bei der Salzbildung entsteht Wasser im Verlauf der Reaktion, während beim Salzzerfall Wasser schon zu Beginn der Reaktion zugegen sein muß. Man kann sich also die Salzbildung als einen autokatalysierten Vorgang denken. Nach dem Ausdruck

$$k = \frac{\ln 2}{\tau}$$

mit τ = Halbwertszeit, können wir aus den Diagrammen die Geschwindigkeitskonstanten errechnen:

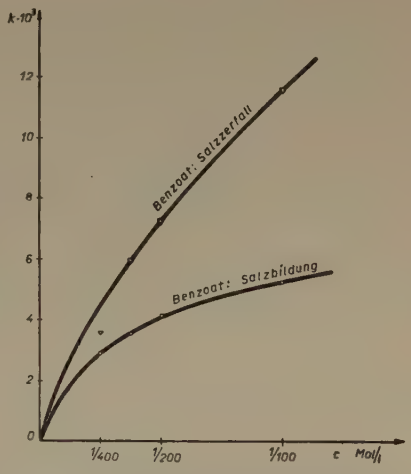


Abb. 11. Konzentrationsabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante für die Salzbildung und den Salzzerfall des Benzoats in Aceton (zu Tabellen 14 und 15).

Tabelle 14.

Geschwindigkeitskonstante $k = k_1 + k_2$ bei der Salzbildung.

	τ in Min.	k
Benzoat in Aceton:		
0,01 n	130	$5{,}32 \cdot 10^{-3}$
0,005 n	160	4,31
0,0033 n	190	3,64
0,0025 n	220	3,15
Benzoat 0,005 n		
in Cyclohexanon	55	$12{,}6 \cdot 10^{-3}$
in Methyläthylketon	373	1,84

Tabelle 15.

Geschwindigkeitskonstante $k = k_1 + k_2$ beim Salzzerfall.

	τ in Min.	k
Benzoat in Aceton:		
0,01 n	60	$11{,}5 \cdot 10^{-3}$
0,005 n	90	7,68
0,0033 n	110	6,30
0,0025 n	250	2,80

(Fortsetzung der Tabelle 15.)

	τ in Min.	k
Benzoat 0,005 n		
in Cyclohexanon	36	19,2
in Acetophenon	72	9,63
in Methyläthylketon	42	16,5
in Essigester	11	64,2
Benzoat 0,0025 n		
in Chloroform	28	24,7

8. Einfluß des Lösungsmittels.

Das Lösungsmittel scheint sowohl die Reaktionsgeschwindigkeit wie auch die Lage des Gleichgewichtes zu beeinflussen. Ein Zusammenhang zwischen der Gleichgewichtslage einerseits und den Stoffkonstanten anderseits konnte nicht gefunden werden. Die Geschwindigkeitskonstanten für den Zerfall 0,005 n Benzoats in verschiedenen Lösungsmitteln ordnen sich wie folgt:

Tabelle 16.

Lösungsmittel	Geschwindigkeitskonstante	Dipolmoment
Aceton	$7{,}68 \cdot 10^{-3}$	2,8 *Debye*
Acetophenon	9,63	2,9
Methyläthylketon	16,5	2,9
Cyclohexanon	19,2	2,9
Essigester	64,2	1,8
Chloroform (für 0,0025 n Benzoat)	24,7	1,1

Eine einfache Beziehung zum Dipolmoment scheint somit nicht vorzuliegen.

9. Spektroskopische Untersuchungen.

Zur Überprüfung der Annahme, daß bei den besprochenen Reaktionen das Farbkation gewisse Veränderungen erleiden dürfte, unternahmen wir eine Reihe von Absorptionsmessungen.

Diese Experimente wurden unter Anleitung und Mithilfe von Herrn Dozenten Dr. *E. Schauenstein* und Dr.-Ing. *K. Nitsche* im Institut für theoretische und physikalische Chemie der Universität Graz (Vorstand Prof. Dr. *O. Kratky*) durchgeführt, wofür wir auch an dieser Stelle unseren herzlichsten Dank aussprechen.

Da keine Möglichkeit zur Konstanthaltung der Temperatur gegeben war (die Messungen wurden bei $\sim 15°$ C vorgenommen), müssen diese

Untersuchungen als halbquantitative Ergänzung zu unseren Leitfähigkeitsmessungen angesehen werden.

Zur Durchführung der Absorptionsmessungen diente ein *Zeiß*sches UV-Spektrometer.

Für einen größeren Spektralbereich wurde die Extinktionskurve ($\log \varepsilon$ gegen Wellenzahlen ν') für Kristallviolett selbst, ferner für das Benzoat und das Lactat im Gleichgewicht ermittelt. Als Lösungsmittel diente Cyclohexanon, da sich Aceton als zu flüchtig erwies. Die Diagramme lassen erkennen, daß das Maximum der Absorptionsbande beim Kristallviolett um etwa eine Zehnerpotenz höher liegt als beim Benzoat. Ganz ähnlich liegt das Verhältnis der Leitwerte der beiden Stoffe.

Die Diagramme für das Lactatsystem zeigen, daß dieses viel stärker absorbiert als das Benzoat: der stärkeren Säure entsprechend ist hier die Salzform stärker betont.

Tabelle 17.*

Kristallviolett, Lösungsmittel: Cyclohexanon.
Wellenzahl $\nu' \cdot \text{min}^{-1}$, gegen log des molaren Extinktionskoeffizienten ε.

ν'	log ε	ν'	log ε	ν'	log ε
1630	4,833	2280	2,465	3250	4,710
1695	5,140	2380	1,903	3400	4,763
1725	5,104	2500	1,903	3500	4,751
1800	5,033	2700	3,215	3600	4,728
1900	4,659	2800	3,398	3800	4,614
2000	4,078	2900	3,295	4000	4,532
2080	3,505	3000	3,477	4200	4,301
2180	3,009	3200	4,556	4500	4,735

* Die Messungen wurden an 0,005 n Lösungen durchgeführt.

Tabelle 18.*

Benzoat, Lösungsmittel: Cyclohexanon.

ν'	log ε	ν'	log ε	ν'	log ε
1600	3,301	2600	3,301	3230	4,442
1670	4,079	2700	3,532	3300	4,562
1700	4,079	2800	4,079	3400	4,620
1755	4,000	2860	4,079	3600	4,717
1820	3,301	2950	4,000	3800	4,669
1900	3,532	3030	3,904	4000	4,538
2000	2,905	3130	4,147	4200	4,447
				4400	4,717

* Die Messungen wurden an 0,005 n Lösungen durchgeführt.

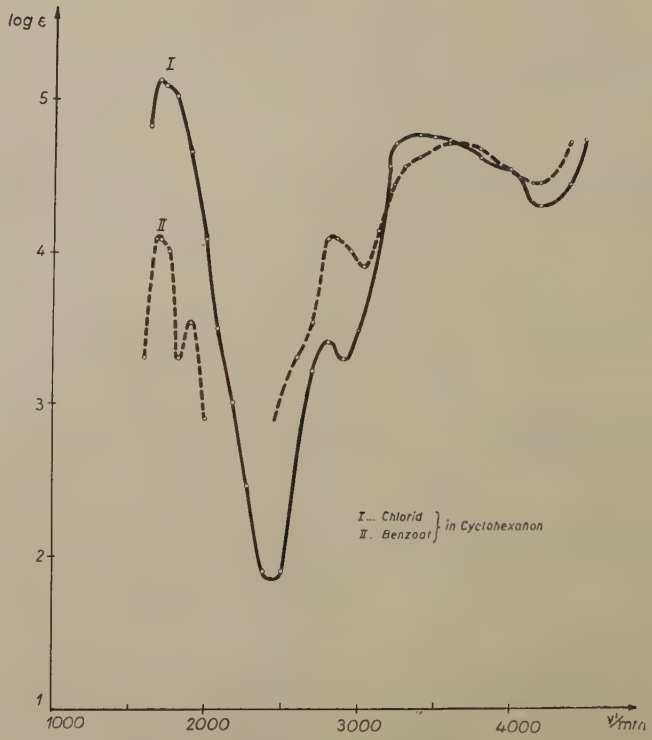


Abb. 12. Absorptionskurven des Chlorids und des Benzoats in Cyclohexanon (zu Tabellen 17 und 18). Lösung 0,005 n.

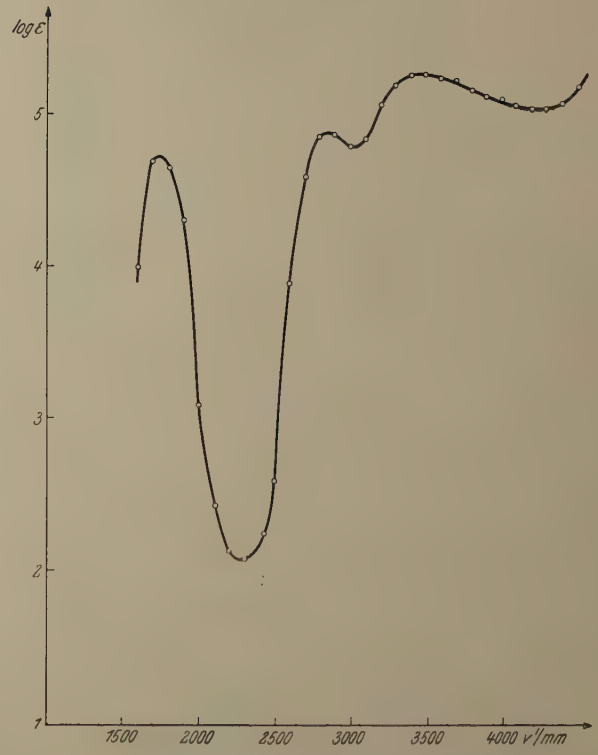


Abb. 13. Absorptionskurve des Lactats in Cyclohexanon. Lösung 0,005 n.

Um einen eindeutigen Beweis für die Veränderungen am Farbkation zu gewinnen, wurde sowohl der zeitliche Ablauf des Salzzerfalles als auch derjenige der Salzbildung mit dem Spektrometer verfolgt. Nebenher sollten die aus den Leitfähigkeitsversuchen gewonnenen kinetischen Resultate durch Auswertung von Extinktionsmessungen gestützt werden, die während des Reaktionsablaufes vorgenommen wurden.

Zu diesen Versuchen wurde ein *Beckmann*sches Vergleichsspektrometer verwendet. Die Untersuchungslösung befand sich in einer Schichtstärke von 0,01 cm in einer Quarzküvette einer ebensolchen leeren Küvette gegenübergestellt. Die Extinktion, $E = \log (I_0/I)$, konnte direkt abgelesen werden. Um-

Tabelle 19.

Benzoat 0,005 n.
Lösungsmittel: Cyclohexanon,
Wellenlänge: 5600 Å, $\nu = 1786\ mm^{-1}$,
Temp.: zirka 15° C,
Schichtdichte: 0,01 cm.

Salzbildung		Salzzerfall	
Min.	*E*	Min.	*E*
0	0,00	0	1,359
10	0,01	10	1,212
70	0,067	90	0,487
120	0,097	150	0,392
300	0,177	180	0,334
360	0,199	220	0,289
420	0,208	300	0,237
480	0,218	360	0,230
500	0,227	500	0,229

Tabelle 20.

Benzoat 0,005 n.
Lösungsmittel: Cyclohexanon,
Wellenlänge: 6000 Å,
Temp.: zirka 15° C,
Schichtdichte: 0,01 cm.

Salzbildung		Salzzerfall	
Min.	*E*	Min.	*E*
0	0,000	0	2,080
10	0,040	20	1,705
70	0,107	90	0,750
125	0,150	140	0,553
300	0,260	185	0,482
330	0,277	250	0,410
360	0,288	370	0,345
410	0,301	425	0,332
480	0,314	500	0,320
500	0,316		

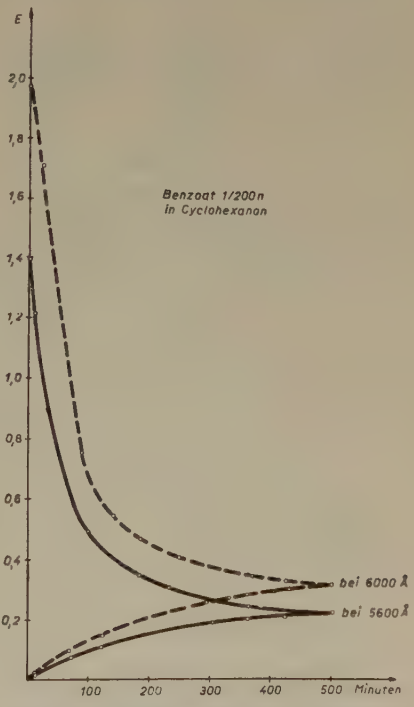


Abb. 14. Zeitabhängigkeit der Absorption des Benzoats in Cyclohexanon bei Salzbildung und Salzzerfall (zu Tabellen 19 und 20).

rechnung auf molare Extinktion konnte unterbleiben, da diese die Werte bloß um einen konstanten Faktor verändert, was für unsere Zwecke belanglos ist.

Man sieht, daß das Gleichgewicht sowohl von Seite der Salzbildung wie von Seite des Salzzerfalles durch gleichen Absorptionswert charakterisiert ist. Trägt man in einem Diagramm E gegen die Zeit auf, so erhält man ein Bild, das dem aus den Leitwerten gewonnenen weitgehend ähnelt.

Tabelle 21.

Benzoat 0,005 n.
Lösungsmittel: Cyclohexanon.
Wellenlänge: 5600 Å, Temp.: zirka 15° C,
Schichtdichte: 0,01 cm.

Salzbildung		Salzzerfall	
Min.	$\log (b - x) + 2$	Min.	$\log (x - b) + 2$
10	1,337	10	1,993
70	1,204	90	1,412
120	1,114	150	1,212
300	0,699	180	1,021
360	0,415	220	0,778
420	0,279		

Tabelle 22.

Benzoat 0,005 n.
Lösungsmittel: Cyclohexanon,
Wellenlänge: 6000 Å, Temp.: zirka 15° C,
Schichtdichte: 0,01 cm.

Salzbildung		Salzzerfall	
Min.	$\log (b - x) + 2$	Min.	$\log (x - b) + 2$
10	1,425	20	2,142
70	1,320	90	1,634
125	1,220	140	1,367
300	0,748	185	1,210
330	0,591	250	0,954
360	0,447	370	0,398

Nun können wir analog dem Vorgehen bei der Auswertung der Leitwerte die Ausdrücke $(b - x)$ und $(x - b)$ für Salzbildung und Salzzerfall als Differenzen der entsprechenden Extinktionen bilden und ihre mit 100 multiplizierten Werte als Logarithmen gegen die Zeit auftragen.

Es ergeben sich somit auch hier Gerade: die Auswertung der Absorptionsmessungen läßt somit auch hier auf Reaktionen erster Ordnung schließen.

Ein Vergleich der Halbwertszeiten aus den Absorptionsmessungen mit jenen aus den Leitwerten zeigt keine Übereinstimmung:

Für 5600 Å	Salzbildung	125 Min.
	Salzzerfall	50 „
Für 6000 Å	Salzbildung	115 Min.
	Salzzerfall	54 „
Aus den Leitwerten	Salzbildung	55 Min.
	Salzzerfall	36 „

Die Reaktionen, die zur Messung der optischen Effekte dienten, verliefen somit wesentlich langsamer. Ein direkter Vergleich verbietet

sich, da die Temperaturen um etwa 10° C verschieden sind. Das Verhältnis der Halbwertzeiten des Salzzerfalles — etwa 2,3 — ließe sich mit der *van 't Hoff*schen Regel von der Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit für je 10° C Temperaturerhöhung in Einklang bringen.

Wie die Leitwertsmessungen führen auch die Absorptionsmessungen auf verschiedene Geschwindigkeitskonstanten für Salzzerfall einerseits und Salzbildung anderseits. Das Bild, das sich aus dem optischen Effekt ergibt, gleicht dem aus den Leitwerten gewonnenen vollkommen.

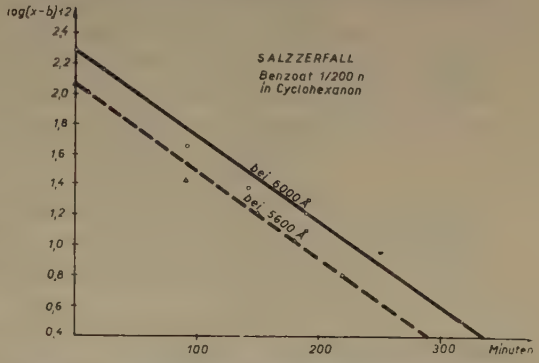


Abb. 15. Reaktionskinetik des Salzzerfalles am Benzoat in Cyclohexanon (zu Tabellen 21 und 22).

10. Versuch einer reaktionschemischen Deutung.

Da die Effekte der zeitlichen Salzbildung und des Salzzerfalles in Lösungsmitteln mit verschiedenen funktionellen Gruppen stattfinden, darf daraus der Schluß gezogen werden, daß es sich um keine spezifischen Reaktionen mit den Lösungsmitteln handeln kann. Anderseits müßte eine Beteiligung des Lösungsmittels vorliegen, da man auf diese Weise die Reaktionsordnung noch am leichtesten deuten könnte. Die Schätzung der Reaktionswärme läßt erkennen, daß es sich nur um Reaktionen mit geringer Wärmetönung handeln kann. Die symbate Abnahme der Leitwerte und der Absorption beim Salzzerfall zeigt, daß von der Umsetzung das Kation — also das Kristallviolettion — betroffen wird.

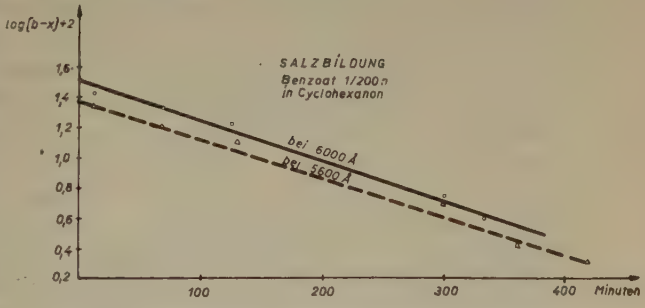


Abb. 16. Reaktionskinetik der Salzbildung am Benzoat in Cyclohexanon (zu Tabellen 21 und 22).

Die einfachste Deutung dieser Gleichgewichte wäre die einer nur teilweisen Salzbildung:

$$R_3COH + HOOCR' \rightleftharpoons R_3C^+ + [OOCCR']^- + H_2O,$$

wobei als die schrittbestimmende Reaktion eine solche mit dem Lösungs-

mittel angenommen werden könnte, eventuell über die betreffenden Solvoionen.

Das Salzbildungs-Salzspaltungs-Schema verlangt aber das Eingehen des Wassers in die Reaktion, und eben dies konnte durch unsere Versuche nicht wahrscheinlich gemacht werden. Der Salzzerfall wird durch geringe Wassermengen in keiner Weise beeinflußt, ebensowenig die Salzbildung. Dies und die geringe Wärmetönung der Reaktionen lassen uns vermuten, daß in den Systemen Salz—Ester Gleichgewichte vorliegen:

$$R_3C^+ + [OOCR']^- \rightleftharpoons R_3COOCR',$$

wobei im Sinne der Esterbildung eine schrittbestimmende Reaktion erster Ordnung zwischengeschaltet sein müßte.

In der Salzbildungsreaktion kann aus dem Komponenten teils Ester, teils Salz entstehen:

$$R_3COH + HOOR \rightleftharpoons R_3COOCR' + H_2O \rightleftharpoons R_3C^+ + [OOCR']^- + H_2O.$$

Das Gleichgewicht würde vor allem durch die Salzionen und die Esterkomponente bestritten werden, während freie Base und freie Säure sehr stark in den Hintergrund träten: praktisch somit wieder ein Gleichgewicht zwischen Salz und Pseudosalz. Für Salze starker Säuren liegt das Gleichgewicht auf der Seite des Salzes, für solche schwacher Säuren auf der Seite des Esters.

Es wäre von Interesse, die Isolierung eines solchen Esters im festen Zustande zu versuchen. Die Substanz müßte farblos sein. Orientierende Versuche unter Zuhilfenahme von Äther als Lösungsmittel führten vorerst zu keinem Resultat: aus farblosen molaren Lösungen der Komponenten konnten nach Abdampfen des Lösungsmittels nur stark farbige Rückstände erhalten werden.

11. Präparatives.

Darstellung des Benzoats. Molare Mengen von Benzoesäure und Kristallviolettbase wurden in Aceton gelöst und 1 Std. auf einem siedenden Wasserbade unter Rückfluß gekocht. Nach dem Erkalten wird die Lösung mit etwas Äther versetzt. Aus der tiefblauen Lösung scheiden sich Kristalle mit grünem Metallglanz aus. Umkristallisation aus Aceton. Das Salz löst sich in Wasser, Aceton, Alkohol, Chloroform und Nitrobenzol, ist fast unlöslich in Dioxan, praktisch unlöslich in Benzol, Äther, Tetrachlorkohlenstoff und Schwefelkohlenstoff.

Das Salz kristallisiert mit $^1/_2$ Mol H_2O. Für vollständig trockenes Salz fand sich ein N-Gehalt von 8,09% N gegenüber einem theoretischen Gehalt von 8,51%.

Analog wurden auch andere Salze der Kristallviolettbase hergestellt: Salicylat, Toluylat, Oxalat (Mono-), o-, m- und p-Nitrobenzoat, Lactat, Monoäthylsebacinat.

Die Analysenwerte stimmen mit den theoretisch errechneten Gehaltszahlen befriedigend überein.

Synthesestudien in der Reihe der Aza-azulene. I.

Von

M. Pailer und I. Allmer.

Aus dem II. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

(Eingelangt am 4. Juli 1955.)

Es wird die Synthese des Dekahydro-7-aza-azulens und des Dekahydro-7-aza-vetivazulens beschrieben. Der stickstoffhaltige Sieben-Ring wurde durch *Beckmann*sche Umlagerung des entsprechenden Oxims und nachherige Reduktion des Laktames mit Lithiumaluminiumhydrid erhalten.

In letzter Zeit wurde eine größere Anzahl von Arbeiten veröffentlicht, die die Darstellung verschiedener Mono- und Poly-aza-azulene zum Ziel hatten. Die ersten diesbezüglichen Untersuchungen stammen von *W. Treibs* und Mitarbeitern[1–3], die durch Ringerweiterung mit Diazoessigester und anschließende Dehydrierung, vorzugsweise mit Chloranil, tri- und tetra-cyclische Mono-aza-azulene (z. B. 1,2-Benz-aza-azulen usw.) darstellten. Eine japanische Forschergruppe[4–7] berichtete 1953 und 1954 über die erfolgreichen Synthesen verschieden substituierter 1,3-Diaza-azulene und 1,2,3-Triaza-azulene. Weiters beschrieb *Ch. Iwanoff*[8] die Synthese eines Proaza-azulens, und zwar des 5-Amino-3,4-pentamethylenpyrazols. *E. Buchta* und *J. Kranz*[9] synthetisierten auf ähnlichem Weg

[1] *W. Treibs, H. M. Barchet, G. Bach* und *W. Kirchhof*, Ann. Chem. **574**, 54 (1951).

[2] *W. Treibs*, Ann. Chem. **576**, 110 (1952).

[3] *W. Treibs, R. Steinert* und *W. Kirchhof*, Ann. Chem. **581**, 54 (1953).

[4] *T. Nozoe, T. Mukai, K. Takase, I. Murata* und *K. Matsumoto*, Proc. Japan Acad. **29**, 452 (1953).

[5] *T. Nozoe, M. Sato, S. Ito, K. Matsui* und *T. Matsuda*, Proc. Japan Acad. **29**, 565 (1953).

[6] *T. Nozoe, T. Mukai* und *I. Murata*, J. Amer. Chem. Soc. **76**, 3352 (1954).

[7] *T. Nozoe, S. Ito* und *K. Matsui*, Proc. Japan Acad. **30**, 313 (1954).

[8] Ber. dtsch. chem. Ges. **87**, 1600 (1954).

[9] Angew. Chem. **67**, 77 (1955).

3-Methyl-hexahydro-1,2-diaza-azulen. Schließlich berichtete kürzlich *W. Treibs*[10] von der Darstellung des 1,2-Diaza- und des 1,2,3-Tri-aza-azulens.

Wir interessierten uns für bicyclische Mono-aza-azulene, in deren Formel eine Methingruppe des Azulengerüstes, und zwar des Sieben-Ringes, durch Stickstoff ersetzt ist und haben vorerst zum genauen Studium geeigneter Dehydrierungsbedingungen das Dekahydro-7-aza-azulen (VIa) und das Dekahydro-7-aza-vetivazulen (VIb) dargestellt. Die bisher durchgeführten Dehydrierungsversuche unter Anwendung der üblichen Dehydrierungsmittel waren nicht sehr erfolgreich. Bei der unsubstituierten Verbindung VIa konnten wir in keinem Fall Farbstoffbildung beobachten. Schwefeldehydrierungsversuche mit Deka-hydro-7-aza-vetivazulen (VIb) und anschließende Durchlaufchromatographie an Aluminiumoxyd ergaben einen sehr schwachen, unbeständigen, blauen Ring.

Die bicyclischen Mono-aza-azulene scheinen demnach sehr labile Verbindungen zu sein. Dieses Ergebnis stimmt mit den Befunden von *W. Treibs* und Mitarbeitern[1] überein, die seinerzeit bei Syntheseversuchen bicyclischer Mono-aza-azulene ebenfalls keine befriedigenden Ergebnisse erzielen konnten. Die polycyclischen Mono-aza-azulene sind im Gegensatz dazu sehr stabile Substanzen, ebenso wie Poly-aza-azulene, welche bei Ersatz von zwei oder drei Methingruppen des Azulengerüstes durch Stickstoff, erhalten wurden.

Das unsubstituierte Dekahydro-7-aza-azulen (VIa) erhielten wir auf folgendem Weg: Aus dem Hydrindanon-(5) (IIIa) wurde das Oxim (IVa) dargestellt und mit diesem eine *Beckmann*sche Umlagerung durchgeführt, wobei das 2-Keto-5 : 6-cyclopentan-hexamethylenimin (Va) erhalten wurde. Wir nehmen hier, aus Gründen, die wir noch besprechen wollen, Formel Va und nicht die ebenfalls mögliche Formel Va (1) als die wahrscheinlichere an. Das Laktam Va reduzierten wir mit Lithium-aluminiumhydrid zum Dekahydro-7-aza-azulen (VIa).

Das Dekahydro-7-aza-vetivazulen (VIb) stellten wir, ausgehend vom 2-Isopropyl-4,7-dimethyl-indanol-(5) (Ib) dar, das wir auf zwei verschiedenen, neuen Synthesewegen erhalten konnten. Die Verbindung wurde früher bereits von *A. St. Pfau* und *Pl. A. Plattner*[11] im Zusammenhang mit der Konstitutionsermittlung des β-Vetivons und von *R. R. Coats* und *J. W. Cook* und Mitarbeitern[12, 13] als Vorstufe einer Vetivazulen-synthese hergestellt. Durch Hydrierung des 2-Isopropyl-4,7-dimethyl-

[10] Angew. Chem. **67**, 76 (1955).
[11] Helv. Chim. Acta **23**, 792 (1940).
[12] *R. R. Coats* und *J. W. Cook*, J. Chem. Soc. London **1942**, 559.
[13] *J. W. Cook*, *R. Philip* und *A. R. Somerville*, J. Chem. Soc. London **1948**, 164.

indanols-(5) (Ib) mit Wasserstoff und *Raney*-Nickel unter Druck konnten wir das 2-Isopropyl-4,7-dimethyl-hydrindanol-(5) (IIb) erhalten, das bei der Oxydation mit der berechneten Menge Chromsäure in Eisessig das Hydrindanon III b ergab. Das Oxim dieses Ketons IV b lieferte nach der *Beckmann*schen Umlagerung ein Laktam, für welches wir Formel Vb annehmen. Auch hier wäre wie beim unsubstituierten Laktam Va eine zweite Formel, nämlich Vb (1) möglich.

Der Verlauf von *Beckmann*-Umlagerungen an alkylsubstituierten Cyclohexanonoximen ist bereits oftmals in der Literatur beschrieben worden. So erhielt *O. Wallach*[14] aus 2-Methyl-cyclohexanon-oxim (XVIII) durch Behandeln mit Schwefelsäure ein Laktam, für welches später *J. v. Braun* und *A. Heymons*[15] Formel XIX beweisen konnten. In Übereinstimmung dazu steht der Befund von *J. G. Hildebrand* Jr. und *M. T. Bogert*[16], die eine Aufspaltung des *Wallach*schen Laktams zur Aminosäure durchführten und die 5-Amino-hexan-carbonsäure isolierten. *H. E. Ungnade* und *A. D. McLaren*[17] unterzogen das durch *Beckmann*sche Umlagerung aus 2,5-Dimethyl-cyclohexanonoxim (XX) erhaltene Laktam XXI einer Aufspaltung zur entsprechenden Aminosäure und erhielten die 2-Methyl-5-amino-hexan-carbonsäure. Schließlich gibt 3-Methyl-cyclohexanonoxim (XXII) neben ganz wenig Laktam der Struktur XXIV hauptsächlich die Verbindung XXIII[18]. Bei der *Beckmann*-Umlagerung von 3,4-Dimethyl-cyclohexanonoxim[17] liegt der Fall dem oben erwähnten analog.

Aus diesen kurz angeführten Beispielen geht hervor, daß alkylsubstituierte Cyclohexanonoxime bei der *Beckmann*schen Umlagerung den Laktamring so bilden, daß die NH-Gruppe möglichst nahe neben das tertiäre Kohlenstoffatom kommt. Damit erscheint unsere bevorzugte Annahme der Formeln Va und Vb für die Laktame gerechtfertigt.

Das Laktam Vb reduzierten wir wie bei der Synthese der unsubstituierten Verbindung Va mit $LiAlH_4$ zum Dekahydro-7-aza-vetivazulen (VIb).

Den heterocyclischen Sieben-Ring bewiesen wir durch Aufspaltung der beiden Laktame Va und Vb zu den entsprechenden Aminosäuren und Methoxylbestimmung der beiden Ester. Weiters gab der positiv verlaufende Test nach *F. R. Duke*[19] und die negativen Aminostickstoffbestimmungen bei den beiden Ringbasen VIa und VIb eindeutig die Anwesenheit sekundärer Aminogruppen.

---

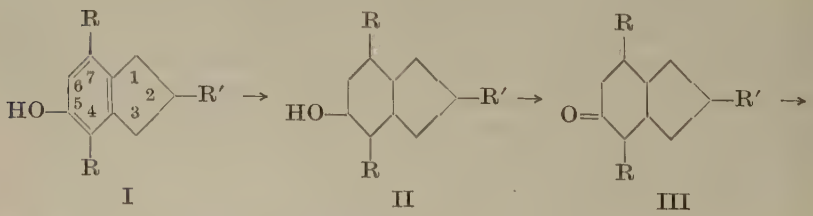
[14] Ann. Chem. **346**, 249 (1906).
[15] Ber. dtsch. chem. Ges. **63**, 502 (1930).
[16] J. Amer. Chem. Soc. **58**, 650 (1936).
[17] J. Org. Chem. **10**, 29 (1945).
[18] *O. Wallach*, Ann. Chem. **346**, 253 (1906).
[19] Ind. Eng. Chem., Analyt. Ed. **17**, 196 (1945).

Für die Darstellung von 2-Isopropyl-4,7-dimethyl-indanol-(5) (Ib), dem Ausgangsmaterial für die Synthese des Dekahydro-7-aza-vetivazulens, haben wir zwei Synthesewege studiert.

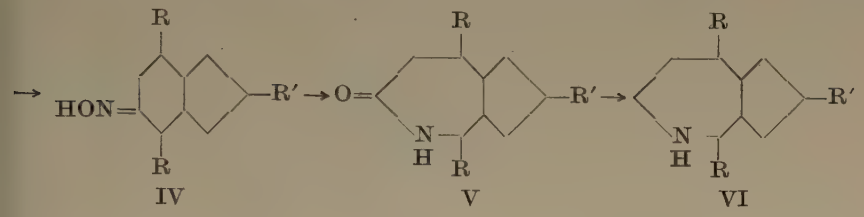
Zuerst versuchten wir durch Nitrierung des 2-Isopropyl-4,7-dimethyl-indans (VII) die Nitroverbindung VIII, durch Reduktion das Amin IX und aus diesem über die Diazoniumverbindung das Phenol Ib darzustellen. Die Herstellung der Mononitroverbindung VIII bereitete bisher Schwierigkeiten. So erhielten *A. St. Pfau* und *Pl. A. Plattner*[20] durch Einwirkung von Nitriersäure auf das genannte Indan VII das 5,6-Dinitroprodukt. Auch andere ähnliche Verbindungen, z. B. 4,7-Dimethyl-indan, liefert bei milder Nitrierung nur die Dinitroverbindung[21]. Es ist uns nun gelungen, durch Behandeln des Indans VII mit rauchender Salpetersäure und Essigsäureanhydrid in Eisessiglösung und anschließender Durchlaufchromatographie die gewünschte Mononitroverbindung VIII in 22,5%iger Ausbeute zu isolieren. Die Hydrierung zum Amin IX in Äthanol mit Wasserstoff und *Raney*-Nickel verlief glatt. Dagegen ergab die Diazotierung und Verkochung zum 2-Isopropyl-4,7-dimethyl-indanol-(5) (Ib) unbefriedigende Ausbeuten (bei der Darstellung des 5-Oxyindans (Ia) aus 5-Aminoindan sind nach *W. Borsche* und *G. John*[22] die Ausbeuten ebenfalls gering).

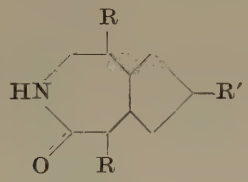
Wir stellten dann das Indanol Ib auf einem zweiten, besseren Weg dar. 4-Oxy-2,5-dimethyl-benzylalkohol (X) methylierten wir durch Schütteln mit Dimethylsulfat und Natronlauge zum Methyläther XI. Aus dieser Verbindung erhielten wir mit Thionylchlorid das 4-Methoxy-2,5-dimethyl-benzylchlorid (XII), mit dem wir dann die Synthese bis zum 2-Isopropyl-4,7-dimethyl-5-methoxy-indan (XVII) in Analogie zu den ersten Stufen der klassischen Vetivazulensynthese von *A. St. Pfau* und *Pl. A. Plattner*[20] durchführten. Die Entmethylierung zum 2-Isopropyl-4,7-dimethyl-indanol-(5) (Ib) erreichten wir durch Kochen mit 48%iger Bromwasserstoffsäure.

Formelübersicht.

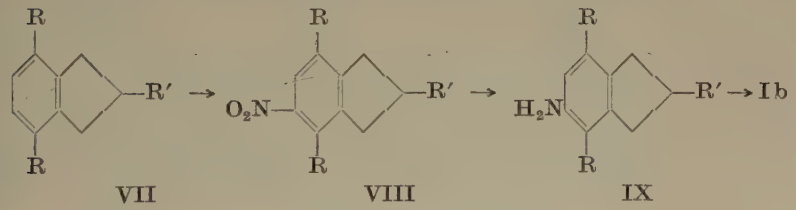


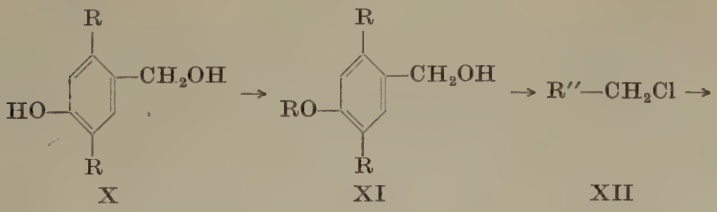
[20] Helv. Chim. Acta **22**, 202 (1939).
[21] *L. F. Fieser* und *W. C. Lothrop*, J. Amer. Chem. Soc. **58**, 2050 (1936).
[22] *W. Borsche* und *G. John*, Ber. dtsch. chem. Ges. **57**, 656 (1924).

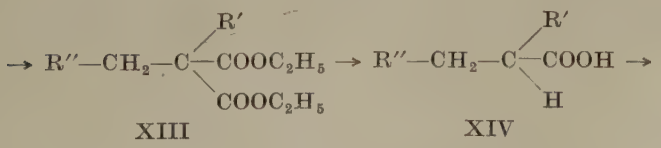


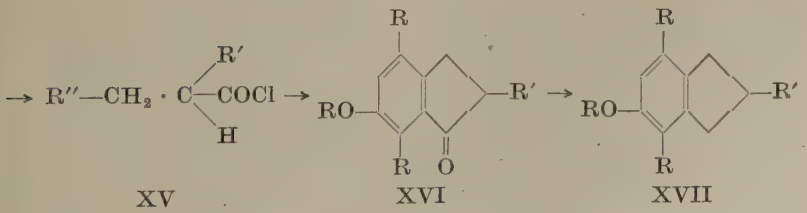


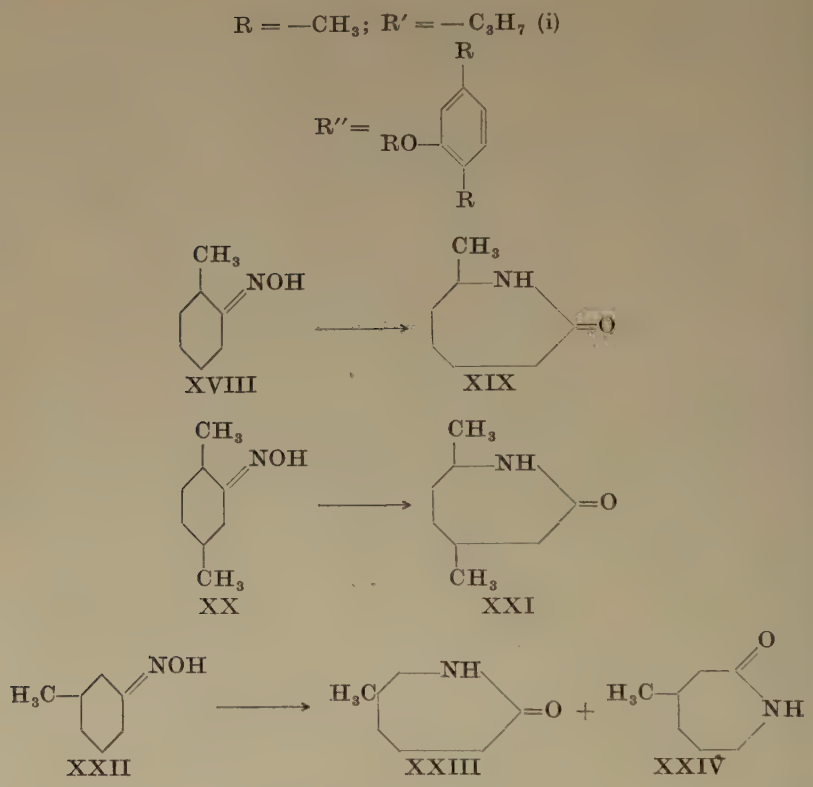
I a, II a, III a, IV a, V a (1) und VI a: R und R′ = —H
I b, II b, III b, IV b, V b, V b (1) und VI b: R = —CH_3; R′ = —C_3H_7 (i).











Experimenteller Teil.

Synthese des Dekahydro-7-aza-azulens (VIa).

Das als Ausgangsmaterial verwendete 5-Oxyindan (Ia) stellten wir nach der von *W. H. Mills* und *I. G. Nixon*[23] angegebenen Methode dar. Dieses Phenol hydrierten wir nach *Pl. A. Plattner*, *A. Fürst* und *A. Studer*[24] mit Wasserstoff und *Raney*-Nickel im Autoklaven zum Hydrindanol-(5) (IIa) und dieses wurde mit Chromsäure zum Hydrindanon-(5) (IIIa) oxydiert.

Hydrindanon-5-oxim (IVa).

Wir lösten 2 g Hydrindanon-(5) (IIIa) in 20 ml Methanol, gaben 2 g $NH_2OH \cdot HCl$ und 2 g $NaHCO_3$ zu und kochten 2 bis 3 Stdn. unter Rückfluß. Nach dem Erkalten versetzten wir mit Wasser und vertrieben bei 10 Torr am Wasserbad das Methanol. Das Oxim fiel zum größten Teil ölig aus. Hierauf schüttelten wir mehrmals mit Äther aus und destillierten den Verdampfungsrückstand der Ätherlösung bei 0,005 Torr. Bei einer Badtemp. von 85 bis 95° ging ein zähes, farbloses Öl über. Nach nochmaliger

[23] J. Chem. Soc. London **1930**, 2510.
[24] Helv. Chim. Acta **30**, 1091 (1947).

Destillation (90 bis 95°) erstarrte das Oxim IVa und schmolz unscharf bei 46 bis 50°.

(Nach *W. Hückel* und Mitarbeitern[25] handelt es sich um ein schwer zu trennendes Gemisch zweier diastereoisomerer Oxime. Die Autoren geben für IVa einen Schmp. von 49 bis 51° an.)

Ausbeute 1,9 g IVa, das sind 86% d. Th.

$C_9H_{15}NO$. Ber. N 9,14. Gef. N 9,01.

2-Keto-5 : 6-cyclopentan-hexamethylenimin (Va).

*Beckmann*sche Umlagerung mit Benzolsulfochlorid in alkalischer Lösung: 0,17 g Oxim IVa lösten wir in möglichst wenig Methanol, versetzten mit 5 ml 5 n NaOH und gaben langsam 0,4 g Benzolsulfochlorid (doppelte berechnete Menge) zu. Dann ließen wir 24 Stdn. bei Zimmertemp. stehen. Die gegen Phenolphthalein alkalische Lösung schüttelten wir mehrmals mit Äther aus. Der Äther wurde getrocknet, verdampft und der Rückstand bei 0,005 Torr destilliert. Nach einem geringen Vorlauf bei 80 bis 90° Badtemp. (nicht umgesetztes Oxim IVa) ging das Laktam Va zwischen 100 und 110° über. Ausbeute 0,12 g, das sind 70% d. Th.

$C_9H_{15}NO$. Ber. C 70,55, H 9,87, N 9,14. Gef. C 70,79, H 9,73, N 9,20.

Aufspaltung des Laktams Va zum entsprechenden Aminosäureester: Die Verbindung Va wurde mit 5 n HCl 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht, wobei vollständige Lösung eintrat. Die abgekühlte Lösung wurde zur Entfernung der nichtbasischen Produkte 3mal mit Äther ausgeschüttelt. Die salzsaure Lösung dampften wir im Vak. zur Trockene ein, nahmen in absol. Methanol auf und veresterten in der üblichen Weise. Der erhaltene Ester destillierte bei 0,02 Torr und 140 bis 160° Badtemp. als schwach gelbes Öl.

$C_{10}H_{19}NO_2$. Ber. OCH_3 16,76. Gef. OCH_3 16,35.

5 : 6-Cyclopentan-hexamethylenimin (Dekahydro-7-aza-azulen) (VIa).

Zu 0,2 g $LiAlH_4$ in 10 ml absol. Äther tropften wir langsam 0,1 g des Laktams Va in wenig absol. Äther gelöst zu, so daß der Äther schwach siedete. Nachdem alles Va zugegeben war, ließen wir 3 Stdn. unter Rückfluß kochen und zersetzten hierauf mit Wasser. Den Niederschlag lösten wir in verd. H_2SO_4 und schüttelten diese Lösung zur Entfernung aller nichtbasischen Produkte mit Äther aus. Die saure Lösung versetzten wir solange mit 40%iger NaOH, bis das gebildete $Al(OH)_3$ gelöst war, und extrahierten dann mit Äther. Das nach Vertreiben des Äthers hinterbliebene Öl destillierte bei 100 bis 110° Badtemp. und 30 Torr als leicht bewegliches, stark basisch riechendes Öl. Ausbeute 0,09 g, das sind 98% d. Th. an Amin VIa.

(Die Verbindung VIa gab einen positiven Test nach *F. R. Duke*[19] und eine negative Aminostickstoffbestimmung.)

$C_9H_{17}N$. Ber. N 10,06. Gef. N 10,50.

Pikrat: Gelbe Nadeln aus Äther, Schmp. 124 bis 128°.

$C_{15}H_{20}O_7N_4$. Ber. N 15,21. Gef. N 15,10.

Reineckat[26]: Rosa Nadeln aus wäßr. Aceton, Schmp. 172 bis 173°.

$C_{22}H_{34}N_6S_4Cr$. Ber. SCN 41,29. Gef. SCN 40,97.

[25] *W. Hückel, W. Schlüter, W. Doll* und *F. Reimer*, Ann. Chem. **530**, 166 (1937).

Synthese des Dekahydro-7-aza-vetivazulens (VIb).

2-Isopropyl-4,7-dimethyl-hydrindanol-(5) (IIb).

Eine Lösung von 2,66 g 2-Isopropyl-4,7-dimethyl-indanol-(5) (Ib) (dargestellt auf zwei verschiedenen, nachfolgend beschriebenen Wegen) in 50 ml Äthanol hydrierten wir mit Wasserstoff und *Raney*-Nickel bei 170 bis 180° und 150 atü H_2 18 Stdn. lang. Das Hydrierungsprodukt IIb destillierte nach einem geringen Vorlauf von 2-Isopropyl-4,7-dimethyl-hydrindan bei 0,05 Torr und 85 bis 95° Badtemp. als farbloses, fruchtig riechendes Öl. Ausbeute: 2,35 g Hydrindanol IIb, das sind 86% d. Th.

$C_{14}H_{26}O$. Ber. C 79,93, H 12,46. Gef. C 79,84, H 12,43.

2-Isopropyl-4,7-dimethyl-hydrindanon-(5) (IIIb).

2,35 g Hydrindanol IIb lösten wir in wenig Eisessig und oxydierten durch tropfenweise Zugabe der genau berechneten Menge Chromsäure in wenig Eisessig und einem Tropfen Wasser gelöst, bei 50° Badtemp. Das Reaktionsgemisch ätherten wir mehrmals aus, entsäuerten die vereinigten Ätherextrakte mit verd. NaOH und trockneten sie über NaCl. Der gelblichbraune Ätherrückstand wurde zur Entfernung des nichtoxydierten Hydrindanols IIb über Borsäure destilliert. Sdp. des Hydrindanons IIIb bei 0,1 Torr: 105 bis 110° (Badtemp.). Ausbeute: 1,78 g, das sind 76,5% d. Th. (*R. R. Coats* und *J. W. Cook*[12] geben an: Sdp. 100° bei 0,3 Torr.)

2,4-Dinitrophenylhydrazon: Aus Äthanol feine gelbe Nadeln. Schmp. 176 bis 180°.

$C_{20}H_{28}O_4N_4$. Ber. N 14,42. Gef. N 14,45.

2-Isopropyl-4,7-dimethyl-hydrindanon-5-oxim (IVb).

1,78 g Hydrindanon IIIb, in 15 ml Methanol gelöst, kochten wir mit 2 g $NH_2OH \cdot HCl$ und 2 g $NaHCO_3$ 3 Stdn. unter Rückfluß. Die weitere Aufarbeitung erfolgte ganz analog der beim Hydrindanon-5-oxim (Va) beschriebenen. Das Oxim IVb wurde bei 115 bis 125° (Badtemp.) und 0,005 Torr destilliert. Ausbeute: 1,6 g fast farbloses, zähes Öl, das langsam erstarrte. Wir lösten mehrmals aus Äthanol um und sublimierten schließlich bei 110° Badtemp. und 0,005 Torr. Schmp. 153 bis 154° (Sublimieren ab 110°). (*R. R. Coats* und *J. W. Cook*[12] geben für Verbindung IVb einen Schmp. von 154,5° an.)

$C_{14}H_{25}NO$. Ber. C 75,28, H 11,28, N 6,27. Gef. C 75,63, H 11,23, N 6,58.

2-Keto-4,7-dimethyl-5 : 6-cyclopentan-(4'-isopropyl)-hexamethylenimin (Vb).

0,1 g Oxim IVb wurden in wenig Methanol mit 4 ml 5 n NaOH versetzt und tropfenweise das Doppelte der berechneten Menge an Benzolsulfochlorid zugegeben. Wir ließen 24 Stdn. bei Zimmertemp. stehen und extrahierten die gegen Phenolphthalein alkalische Lösung einige Male mit Äther. Der Äther wurde getrocknet, abgedampft und der Rückstand bei 0,005 Torr destilliert. Bei 150 bis 160° Badtemp. ging ein zähes, gelbliches Öl über, das in den gebräuchlichen Lösungsmitteln gut löslich war; beim Anreiben mit tiefsiedendem Petroläther erstarrte es, Schmp. 114 bis 116°. Auf eine weitere Reinigung verzichteten wir.

$C_{14}H_{25}NO$. Ber. N 6,27. Gef. N 5,86.

Aufspaltung des Laktams Vb zum entsprechenden Aminosäureester: Die Aufspaltung und Veresterung erfolgte analog zum Laktam Va. Der erhaltene Ester destillierte bei 160 bis 175° Badtemp. und 0,005 Torr.

$C_{15}H_{29}NO_2$. Ber. OCH_3 12,25. Gef. OCH_3 11,82.

Dekahydro-7-aza-vetivazulen (VIb).

Das Laktam Vb reduzierten wir in der bereits beschriebenen Art (siehe Va bis VIa) mit $LiAlH_4$. Das erhaltene Amin VIb hatte einen $Sdp._{14}$: 110 bis 125° (die Substanz zeigte einen positiven Test nach *F. R. Duke*[19] und eine negative Aminostickstoffbestimmung).

Pikrat: Kleine, gelbe Blättchen aus Äther, Schmp. 182 bis 187°.

$C_{20}H_{30}N_4O_7$. Ber. N 12,78. Gef. N 12,62.

Reineckat[26]: Rosa Nadeln aus wäßr. Aceton, Schmp. 136 bis 138°.

$C_{32}H_{54}N_6S_4Cr$. Ber. SCN 33,0. Gef. SCN 32,4.

1. Syntheseweg zur Darstellung von 2-Isopropyl-4,7-dimethyl-indanol-(5) (Ib).

Das von uns als Ausgangsmaterial verwendete 2-Isopropyl-4,7-dimethyl-indan (VII) stellten wir nach *A. St. Pfau* und *Pl. A. Plattner*[20] dar.

2-Isopropyl-4,7-dimethyl-5-nitro-indan (VIII).

Die Lösung von 1 g 2-Isopropyl-4,7-dimethyl-indan (VII) in 0,9 g Essigsäureanhydrid versetzten wir innerhalb von 15 Min. bei 3 bis 5° tropfenweise mit einer Mischung von 0,5 g rauchender HNO_3, 0,32 g Essigsäureanhydrid und 0,32 g Eisessig. Nach beendeter Zugabe erwärmten wir sehr langsam und hielten schließlich 15 Min. lang bei 60 bis 65° Badtemp. Abgekühlt wurde das orange gefärbte Reaktionsprodukt auf Eis gegossen, mit $NaHCO_3$ neutralisiert und ausgeäthert. Zur Entfernung von Seitenkettennitrierungsprodukten schüttelten wir die Ätherlösung mehrmals mit 1 n NaOH aus. Der Rückstand des gewaschenen und getrockneten Äthers wurde bei 0,005 Torr destilliert. Bei 70 bis 80° Badtemp. gingen 0,14 g schwach gelbgefärbtes Öl (durch Bestimmung des Brechungsindex als Ausgangsmaterial VII identifiziert), bei 100 bis 120° 0,68 g goldgelbes Öl über und als Rückstand verblieben 0,3 g braunes, zähes Produkt (Dinitroverbindung).

Die Fraktion 100 bis 120° haben wir in Petroläther (Sdp. 30 bis 50°) der Durchlaufchromatographie unterworfen (Al_2O_3 nach *Brockmann*, Säulenlänge 17 cm, Säulendurchmesser 1,6 cm) und Fraktionen zu 5 ml aufgefangen. Aus den Fraktionen 8 bis 15 erhielten wir nach Vertreiben des Petroläthers 0,2 g Mononitroprodukt VIII, das beim Anreiben sofort erstarrte. Sdp. bei 0,005 Torr 105—110° (Badtemp.). Der Schmp. lag nach mehrmaligem Ausfrieren aus tiefsiedendem Petroläther bei 46 bis 49°.

$C_{14}H_{19}NO_2$. Ber. N 6,00. Gef. N 5,96.

2-Isopropyl-4,7-dimethyl-5-amino-indan (IX).

Die Reduktion des Nitroproduktes VIII zum Amin IX führten wir in Äthanol mit H_2 und *Raney*-Nickel als Katalysator durch. Die Wasserstoff-

[26] *F. Kuffner, S. Wihrheim* und *C. Russo*, Analysenmethode noch nicht veröffentlicht.

aufnahme war etwas höher als berechnet. Nach Abfiltrieren des Katalysators wurde mit der für Amin-chlorhydrat berechneten Menge HCl versetzt und dann das Äthanol im Vak. vertrieben. Das Amin-chlorhydrat lösten wir in verd. NaOH und extrahierten mit Äther. Der Äther wurde getrocknet, abgedampft und der Rückstand bei 100 bis 115° Badtemp. (0,005 Torr) destilliert. Langsam erstarrendes Öl; mehrmals aus Äthanol umgelöst, kleine Blättchen mit Schmp. 95 bis 97° (IX).

(Das erhaltene Amin IX gab einen positiven Test auf aromatische Amine nach *S. I. Burmistrov*[27].)

Acetylverbindung: Nach mehrmaligem Umlösen aus Äthanol und Sublimieren (0,005 Torr, 130 bis 140° Luftbadtemp.) Schmp. 172 bis 174°.

$C_{16}H_{23}NO$. Ber. C 78,32, H 9,45, N 5,71, Molgew. 245.
Gef. C 78,62, H 9,39, N 5,77, Molgew. 244 (*Rast*; Mittel aus 3 Best.).

2-Isopropyl-4,7-dimethyl-indanol-(5) (Ib).

0,4 g Amin IX (0,002 Mole) lösten wir in 100 ml verd. HCl (0,006 Mole HCl enthaltend) und versetzten bei 0 bis 5° unter Rühren mit 0,14 g $NaNO_2$ (10%ige, wäßr. Lösung). Dann wurde bis zur Beendigung der N_2-Entwicklung am siedenden Wasserbad erwärmt, wobei das Rohphenol als dunkelbraunes Öl ausfiel. Die Reaktionsmischung wurde einige Male mit Äther ausgeschüttelt. Aus dem Abdampfrückstand der entsäuerten und getrockneten Ätherextrakte sublimierte bei 0,005 Torr und einer Badtemp. von 80 bis 110° das Phenol Ib als gelbes Pulver. Durch abwechselndes Umlösen aus Petroläther und Sublimieren erhielten wir die Verbindung Ib in Form weißer Nadeln vom Schmp. 133 bis 133,5°.

(*A. St. Pfau* und *Pl. A. Plattner*[11] geben für Ib einen Schmp. von 129° und *R. R. Coats* und *J. W. Cook*[12] Schmp. 133 bis 134° an.) Ausbeute 0,18 g.

$C_{14}H_{20}O$. Ber. C 82,30, H 9,87. Gef. C 82,18, H 9,71.

2. Syntheseweg zur Darstellung von 2-Isopropyl-4,7-dimethyl-indanol-(5) (Ib).

Den als Ausgangsmaterial verwendeten 4-Oxy-2,5-dimethyl-benzylalkohol (X) haben wir aus p-Xylenol und Formaldehyd nach *K. Auwers* und *H. Ercklentz*[28] dargestellt.

2,5-Dimethyl-4-methoxy-benzylalkohol (XI).

2 g Benzylalkohol X lösten wir in 8 ml 10%iger NaOH, setzen 1,6 ml Dimethylsulfat zu und schüttelten über Nacht bei Zimmertemp. Dabei fiel der gebildete Methyläther zum größten Teil in Nadeln aus, die wir absaugten. Die Mutterlauge wurde mehrmals ausgeäthert. Destillation des Methyläthers XI bei 0,05 Torr und 120 bis 130° Badtemp. Umgelöst aus Petroläther, Schmp. 57 bis 58°, Ausbeute 50% d. Th.

$C_{10}H_{14}O_2$. Ber. OCH_3 18,67. Gef. OCH_3 18,68.

Aus der alkalischen Mutterlauge konnte durch Ansäuern phenolisches Ausgangsmaterial X zurückgewonnen werden. Dieses wurde nochmals

[27] Org. Chem. Ind. (USSR) **6**, 328 (1939); Chem. Abstr. **34**, 2287 (1940).
[28] Ann. Chem. **302**, 107 (1898).

zur Methylierung verwendet, so daß sich die Gesamtausbeute an Verbindung XI auf zirka 90% d. Th. steigern ließ.

2,5-Dimethyl-4-methoxy-benzylchlorid (XII).

Aus dem Methoxyalkohol XI erhielten wir durch Behandeln mit Thionylchlorid das entsprechende Benzylchlorid XII in fast quantitativer Ausbeute. Farbloses Öl, nach Destillation bei 14 Torr und einer Badtemp. von 120 bis 130°.

$C_{10}H_{13}OCl$. Ber. Cl 19,23. Gef. Cl 19,51.

Isopropyl-(2,5-dimethyl-4-methoxy-benzyl)-malonester (XIII).

Wir zerstäubten 2,7 g Na in 100 ml absol. Xylol, ließen unter kräftigem Rühren 23,4 g Isopropylmalonester zutropfen und kochten solange unter Rückfluß, bis alles Na gelöst war. Dann wurden 18 g 2,5-Dimethyl-4-methoxybenzylchlorid (XII) langsam zutropfen gelassen, wobei aus der gelborange gefärbten Lösung NaCl ausfiel. Schließlich wurde noch 8 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen verdünnten wir mit Wasser, säuerten mit Essigsäure an und extrahierten mehrmals mit Äther. Nach Vertreiben des organischen Lösungsmittelgemisches destillierten wir den Rückstand bei 0,05 Torr. Bis 120° Badtemp. erhielten wir als Vorlauf Isopropylmalonester, bei 160 bis 180° 34 g der erwarteten Verbindung XIII, das sind 99% d. Th. (ber. auf Benzylchlorid XII), als zähes Öl.

$C_{20}H_{30}O_5$. Ber. C 68,54, H 8,63, OCH_3 26,57 (alles Alkoxyl als OCH_3 ber.).
Gef. C 68,38, H 8,59, OCH_3 26,75.

α-Isopropyl-(2,5-dimethyl-4-methoxy)-dihydrozimtsäure (XIV).

Der Ester XIII läßt sich nur schwer verseifen.

34 g XIII kochten wir mit einer Mischung von 30,5 g 50%iger KOH und 50 ml Äthanol 24 Stdn. unter Rückfluß. Dann wurde der Alkohol vertrieben, aus der mit Wasser verd. alkalischen Lösung 10 g unverseifter Ester XIII durch Ausschütteln mit Äther zurückgewonnen und schließlich aus der mit HCl kongosauer gemachten Mutterlauge die organische Säure XIV mit Äther extrahiert. Die nach dem Abdampfen des Äthers hinterbliebene Rohsäure wurde bei 14 Torr langsam erhitzt, wobei bei 150 bis 160° heftige Gasentwicklung eintrat. Nach Beendigung der CO_2-Abspaltung erhielten wir durch Destillation bei 0,05 Torr und 160 bis 170° Badtemp. die α-Isopropyl-(2,5-dimethyl-4-methoxy)-dihydrozimtsäure (XIV) als farbloses, zähes Öl in einer Ausbeute von 17,7 g (73% d. Th.). Umlösen aus Petroläther, Schmp. 90 bis 93°.

$C_{15}H_{22}O_3$. Ber. C 71,97, H 8,86, OCH_3 12,40.
Gef. C 71,71, H 8,88, OCH_3 12,31.

α-Isopropyl-(2,5-dimethyl-4-methoxy)-dihydrozimtsäurechlorid (XV).

Die Säure XIV erwärmten wir unter Feuchtigkeitsausschluß mit der gleichen Gewichtsmenge Thionylchlorid 2 Stdn. lang am siedenden Wasserbad. Nach Verdampfen des überschüssigen Thionylchlorids wurde das Säurechlorid XV in fast quantitativer Ausbeute als gelbes Öl erhalten, das bei 0,05 Torr und 115 bis 130° Badtemp. destillierte.

2-Isopropyl-4,7-dimethyl-6-methoxy-indanon-(1) (XVI).

Zu einer Suspension von 10 g $AlCl_3$ in 30 ml absol. Benzol ließen wir langsam 17 g Säurechlorid XV unter Kühlung (Eis-Wasser) zutropfen. Nach 15stünd. Stehen zersetzten wir mit eisgekühlter, verd. HCl und schüttelten mehrmals mit Äther aus. Der mit 5%iger NaOH entsäuerte Äther wurde getrocknet und abgedampft. Destillation bei 0,05 Torr und einer Badtemp. von 128 bis 135° ergab 13 g 2-Isopropyl-4,7-dimethyl-6-methoxy-indanon-(1) (XVI) (88,5% d. Th.). Mehrmals aus Petroläther umgelöst, weiße Nadeln vom Schmp. 70 bis 70,5°.

$C_{15}H_{20}O_2$. Ber. C 77,55, H 8,68, OCH_3 13,36.
Gef. C 77,76, H 8,57, OCH_3 13,49.

2-Isopropyl-4,7-dimethyl-5-methoxy-indan (XVII).

12 g Indanon XVI reduzierten wir durch 48stünd. Kochen unter Rückfluß mit HCl (140 ml Wasser und 100 ml konz. HCl) und 24 g amalgamiertem Zink. Das abgekühlte Reaktionsgemisch wurde mehrmals mit Äther ausgeschüttelt, die vereinigten Ätherlösungen durch Schütteln mit gesättigter Sodalösung entsäuert, getrocknet und eingedampft. Der Rückstand wurde bei 0,05 Torr und 120 bis 125° Badtemp. destilliert. Mehrmaliges Umlösen aus Methanol, derbe Kristalle vom Schmp. 55 bis 55,5°. Ausbeute 10 g Indan XVI, das sind 88,5% d. Th.

$C_{15}H_{22}O$. Ber. C 82,51, H 10,16, OCH_3 14,22.
Gef. C 82,67, H 10,15, OCH_3 14,27.

2-Isopropyl-4,7-dimethyl-indanol-(5) (Ib).

Zu einer Lösung von 10 g der Verbindung XVII in zirka 30 ml Eisessig wurde solange 48%ige HBr zugesetzt, bis eine schwache Trübung der Mischung auftrat. Diese kochten wir 8 Stdn. lang in N_2-Atmosphäre unter Rückfluß. Beim Abkühlen fielen feine Nadeln des Phenols Ib aus. Wir extrahierten das Reaktionsgemisch mit Äther und entsäuerten die Ätherlösung mit gesättigter $NaHCO_3$-Lösung. Nach Vertreiben des Äthers sublimierten bei 0,005 Torr und 80 bis 110° Badtemp. 9 g Indanol Ib, das sind 96,5% d. Th.

Das erhaltene Produkt war mit dem aus der 1. Synthese gewonnenen Produkt (Ib) in Schmp. und UV-Absorptionsspektrum identisch.

Die Analysen wurden von Herrn Dr. *G. Kainz* im Mikrolaboratorium des II. Chemischen Institutes ausgeführt.

Über die Einwirkung metallorganischer Verbindungen auf Chinole. IV*.

Reaktionen des 2,4,6-Trimethyl-p-chinolacetats.

Von

F. Wessely, L. Holzer, F. Langer, E. Schinzel und H. Vilcsek.

Aus dem II. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

Mit 1 Abbildung.

(Eingelangt am 7. Juli 1955.)

Bei der Einwirkung von metallorganischen Verbindungen auf 2,4,6-Trimethyl-p-chinolacetat (I) treten zwei Alkyl- bzw. Arylreste unter Bildung von III, IV und X in das Molekül ein. Es wird dieser unerwartete Verlauf der Reaktion aufgeklärt: Nach der prim. Addition der metallorganischen Verbindung an die Carbonylgruppe von I wird Essigsäure abgespalten und das entstandene Cyclohexadienonderivat (VII) reagiert weiter mit der metallorganischen Verbindung unter Bildung der erhaltenen Reaktionsprodukte III, IV und X.

In einer früheren Arbeit haben wir die Einwirkung von C_6H_5MgBr und C_6H_5Li auf das 2,4,6-Trimethyl-o-chinolacetat (II) beschrieben[1]. Es wurde damals als Hauptreaktionsprodukt ein sehr schwach saures, nicht kristallisierendes Phenol erhalten, dem wir mit einem gewissen Vorbehalt die Konstitution eines 2,4,6-Trimethyl-3-phenyl-phenols zuschrieben. Auch bei den anderen bisher untersuchten o-Chinolacetaten konnten wir keinen Unterschied in dem reaktiven Verhalten gegen die Li- und Mg-Verbindungen finden. Wir beobachteten eine 1,4-Addition an das konjugierte System O=C—C=C—; eine 1,2-Addition wurde noch nicht festgestellt.

Bei den bisher von uns untersuchten p-Chinolacetaten[1] konnten wir aber die erhaltenen Reaktionsprodukte nur durch eine bei Li- und Mg-

* III. Mitt.: Mh. Chem. **84**, 655 (1953).

[1] *F. Wessely, L. Holzer* und *H. Vilcsek*, Mh. Chem. **83**, 1253 (1952).

Verbindungen gleicherweise eintretende primäre 1,2-Addition, der sekundäre Umlagerungen folgen, deuten[2]. Im Zusammenhang mit Versuchen einer Klärung dieser Erscheinungen untersuchten wir das Verhalten des 2,4,6-Trimethyl-p-chinolacetats (I) gegen metallorganische Verbindungen.

Hier begegneten wir unerwarteten Verhältnissen, die auf eine Sonderstellung dieses Chinolacetats hinwiesen. Wir hatten schon kürzere Zeit vorher[1] die Einwirkung von C_2H_5MgBr auf das genannte Chinolacetat studiert, konnten aber wegen der Schwierigkeit, eine sicher einheitliche Verbindung aus dem nicht kristallisierenden Reaktionsprodukt herauszuarbeiten, zu keinem Erfolg kommen. Wir versuchten daher durch die Anwendung von C_6H_5Li und C_6H_5MgBr zu kristallisierten und leichter zu reinigenden Reaktionsprodukten zu gelangen.

Zunächst arbeiteten wir mit einem Überschuß der metallorganischen Verbindungen (4 bis 5 Mole auf 1 Mol Chinolacetat) und erhielten relativ leicht kristallisierende, einheitliche Stoffe, die bei der Einwirkung der beiden metallorganischen Verbindungen wohl die *gleiche Mol.-Formel* $C_{21}H_{22}O$ besaßen, sich aber im Schmp. und chemischen Verhalten unterschieden.

Reakt.-Prod. mit:	Formel	Schmp. °C	Akt. H-Atome	Ausbeute in % d. Th.
C_6H_5MgBr III.....	$C_{21}H_{22}O$	107	0	19
C_6H_5Li IV.....	$C_{21}H_{22}O$	95	1	75

Zunächst mußte aus der Mol.-Formel geschlossen werden, daß bei beiden Reaktionen *2 Phenylreste in die Molekel des Chinolacetats* eingetreten waren; bei der ausgesprochenen Verschiedenheit im chemischen Verhalten konnte es sich aber bei den isomeren Verbindungen nicht um Stereoisomere handeln. Dies wurde leicht bewiesen durch die Verschiedenheit der O-Funktionen, denn nur in der Verbindung IV liegt eine OH-Gruppe vor.

Versuche, in der Verbindung III eine CO-Gruppe auf chemischem Wege oder im UV-Absorptionsspektrum nachzuweisen, hatten keinen Erfolg. Auf eine solche Gruppierung konnte aber eindeutig aus dem UR-Spektrum[3] geschlossen werden; sie konnte aber nicht zu einer ebenfalls vorhandenen C=C-Bindung konjugiert sein. Für die Verbindung IV zeigt das UR-Spektrum eindeutig das Vorhandensein einer OH-Gruppe an. Mit diesem Ergebnis steht das Verhalten bei chemischen Reaktionen im Einklang. Die *Verb. IV spaltet* schon unter sehr milden Bedingungen, z. B. bei der Einwirkung von sehr verdünnter, alkoholischer H_2SO_4

[2] *F. Wessely, L. Holzer* und *H. Vilcsek*, Mh. Chem. 84, 655 (1953).

[3] Die Aufnahme und Auswertung der UR-Spektren verdanken wir Herrn Dr. *J. Derkosch*, der gesondert darüber berichten wird.

in der Kälte *1 Mol Wasser ab* und liefert einen Kohlenwasserstoff vom Schmp. 133,5° und der Mol.-Formel $C_{21}H_{20}$ (V), der ein im mittleren Benzolkern durch *3 Methylgruppen substituiertes Terphenyl* sein mußte, von welchem es 6 Isomere gibt (2 vom o-Terphenyl, 3 vom m-Terphenyl und 1 vom p-Terphenyl). Auch bei der katalytischen Hydrierung mit PtO_2 in Eisessig zeigt sich ein Unterschied. Während aus III eine Verbindung $C_{21}H_{36}O$ entsteht, auf die wir noch weiter unten zurückkommen, entsteht aus IV eine sauerstofffreie Verbindung $C_{21}H_{38}$.

Wegen des Fehlens jeglichen Vergleichsmaterials konnten wir weder durch UV- noch durch UR-Spektroskopie einen Anhaltspunkt dafür erhalten, von welchem Terphenyl sich der oben genannte Kohlenwasserstoff $C_{21}H_{20}$ ableiten lasse. Da auch zahlreiche, hier nicht näher anzugebende Versuche, durch Abbaureaktionen einen Einblick in die Konstitution des Kohlenwasserstoffes zu erhalten, fehlschlugen, haben wir eine Reihe von Trimethyl-terphenylen synthetisiert. Es erwies sich das *1,3,5-Trimethyl-2,4-diphenyl-benzol* als mit dem obigen Kohlenwasserstoff *V identisch*. Die Synthese dieses und anderer Trimethylterphenyle wird in der folgenden Arbeit mitgeteilt[4].

Die unter H_2O-Abspaltung erfolgende Bildung von V aus IV und die Leichtigkeit, mit der diese eintritt, legt die Vermutung nahe, daß es sich bei der OH-Gruppe in IV um eine tertiäre handelt. Außerdem war es naheliegend, daß mit der H_2O-Abspaltung eine Umlagerung verknüpft sein müsse. Es war also durch die Synthese von V wohl ein exakter Beweis für den Eintritt von 2 Phenylresten in das Gerüst des Chinolacetats (I) geliefert worden, aber die Konstitution der Stoffe III und IV blieb immer noch unklar.

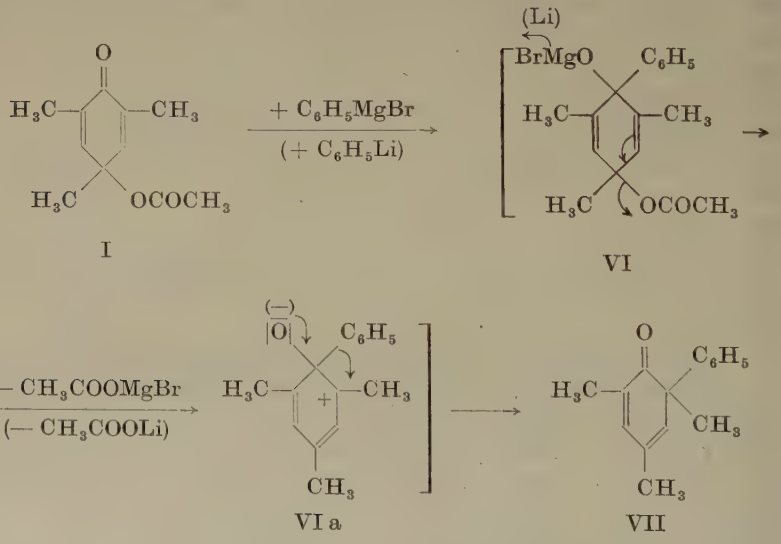
Um hier weiterzukommen, haben wir den Umsatz des 2,4,6-Trimethyl-p-chinolacetats mit geringeren Mengen metallorganischer Verbindungen untersucht, um eventuell Zwischenprodukte zu fassen, die als Vorstufen sowohl für die Bildung von III als auch von IV in Betracht kommen konnten. Läßt man nun *1 Mol* C_6H_5MgBr oder C_6H_5Li auf das Chinolacetat einwirken, so beobachtet man das Ausfallen eines Niederschlages. Diesen haben wir getrennt von der ätherischen Lösung der anderen Reaktionsprodukte untersucht. Die mit den beiden metallorganischen Verbindungen ausfallenden *Niederschläge* sind zum größten Teil in H_2O klar löslich und wir konnten in den wäßrigen Lösungen eindeutig Essigsäure nachweisen. Die gebildeten Niederschläge bestehen also vorwiegend aus Li-Acetat, bzw. aus einem Gemisch von Mg-Acetat und $MgBr_2$. Auf 1 Mol eingesetztes Chinolacetat fanden wir $^2/_3$ Mole Essigsäure.

Aus den in der *ätherischen Phase* enthaltenen Stoffen konnten wir neben wenig unverändertem Chinolacetat und wenig III (bei der Ein-

[4] *F. Langer* und *F. Wessely*, Mh. Chem., im Druck.

wirkung von C_6H_5MgBr) bzw. IV (bei der Reaktion mit C_6H_5Li) als bisher nicht isoliertes Reaktionsprodukt eine neutrale, kristallisierte Verbindung vom Schmp. 68,5° und der *Mol.-Formel* $C_{15}H_{16}O$ in guter Ausbeute herausarbeiten. Im UR-Spektrum dieser Verbindung ist eine zu einer C=C-Bindung in Konjugation stehende C=O-Gruppe nachzuweisen. Bei der katalytischen Hydrierung nimmt die Verbindung 2 Mole H_2 auf und der entstandene ölige Stoff gibt die für die erwartete Mol.-Formel $C_{16}H_{20}O$ berechneten Werte. Das UR-Spektrum zeigt eine CO-Gruppe an.

Zusammen mit der experimentell festgestellten Abspaltung von Salzen der Essigsäure bei der Addition der metallorganischen Verbindung an das Chinolacetat[5] glauben wir folgenden Reaktionsmechanismus vorschlagen zu können, der zur Formel VII eines 2,4,6-Trimethyl-2-phenyl-cyclohexadien-(3,5)-ons-(1) für das oben erwähnte Reaktionsprodukt $C_{15}H_{16}O$ führt:



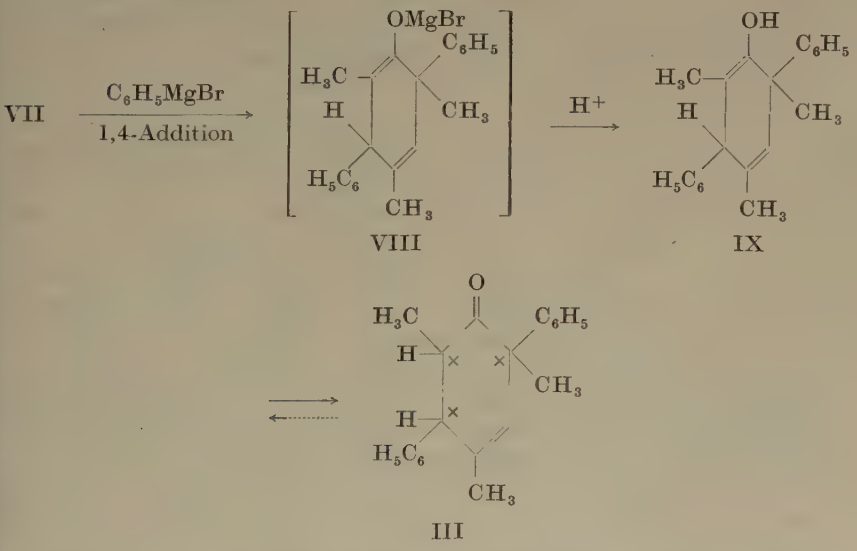
I VI VI a VII

Nach einer primären 1,2-Addition der metallorganischen Verbindung unter Bildung des Stoffes VI tritt Abspaltung des Li- bzw. Mg-Acetats ein und es erscheint plausibel, daß bei der Stabilisierung des Intermediärproduktes VI a die Verbindung VII entsteht, deren Verhalten und Eigenschaften der von uns erhaltenen Verbindung entsprechen.

Wenn es richtig ist, *daß VII auch als Zwischenprodukt* bei der Einwirkung eines Überschusses der metallorganischen Verbindung auf das

[5] Eine derartige Reaktion, die formal einer Pinakolinumlagerung entspricht, wurde unseres Wissens bisher noch nicht beschrieben. In einer anderen Arbeit werden wir uns mit ihr weiter beschäftigen.

p-Chinolacetat entsteht, dann ist zu fordern, daß die weitere Einwirkung von *C_6H_5MgBr auf VII zu III*, die *von C_6H_5Li zu IV führt.* Das ist in der Tat der Fall und es ergeben sich jetzt auch zwanglos Konstitutionsformeln für III und IV, die ihren Eigenschaften entsprechen. Die Bildung verschiedener Reaktionsprodukte erklärt sich durch eine verschiedene Anlagerungsrichtung der metallorganischen Verbindungen an die als Zwischenprodukt auftretende Verbindung VII: 1,4-Addition beim C_6H_5MgBr, 1,2-Addition beim C_6H_5Li. Die Entstehung von III (2,4,6-Trimethyl-2,5-diphenyl-cyclohexen-(3)-on-(1) ergibt sich zwanglos durch eine Reaktionsfolge, wie sie im folgenden Schema dargestellt ist:



Wird *III mit PtO_2 in Eisessig katalytisch hydriert*, werden 7 Mole H_2 aufgenommen unter Bildung einer Verbindung der Mol.-Formel $C_{21}H_{36}O$ vom Schmp. 133 bis 134°, die keinen aktiven Wasserstoff enthält, aber sowohl im UV (Abb. 1) als auch im UR die Gegenwart einer C=O-Gruppe anzeigt. In dieser Verbindung muß also ein *2,4,6-Trimethyl-2,5-dicyclohexyl-cyclohexanon* vorliegen. Wie eine Betrachtung der Formel *III* zeigt, enthält sie *3 asymmetrische C-Atome*; es ist also zu erwarten, daß das Produkt der obigen Reaktionsfolge VII—VIII—IX—III nicht einheitlich ist, sondern ein Racematgemisch darstellt. Dementsprechend läßt sich auch eines der möglichen Racemate, die kristallisierte Verbindung III, aus dem rohen Reaktionsprodukt nur in relativ kleiner Ausbeute isolieren. Der Hauptteil bleibt ölig. Daß aber in diesem Öl *Stereoisomere der Formel III* vorliegen, folgt nicht nur aus der Analyse, sondern auch aus der Tatsache, daß sowohl aus der kristallisierten Ver-

bindung III als auch aus den öligen Anteilen bei der Behandlung mit *HJ in Eisessig* die gleiche Verbindung entsteht, nämlich der *KW V*. Über den Mechanismus dieser Reaktion, bei der rein formal 1 Mol H_2O abgespalten wird, können wir keine näheren Angaben machen. Zu dem gleichen KW kommt man auch, wenn man das mit *$LiAlH_4$ aus III* erhaltene Reduktionsprodukt vom Schmp. 113°, Mol.-Formel $C_{21}H_{24}O$ (enthält 1 akt. Wasserstoffatom), das die Konstitution eines *2,4,6-Trimethyl-2,5-diphenyl-cyclohexen-(3)-ols-(1)* besitzt, mit Pd-Kohle dehydriert.

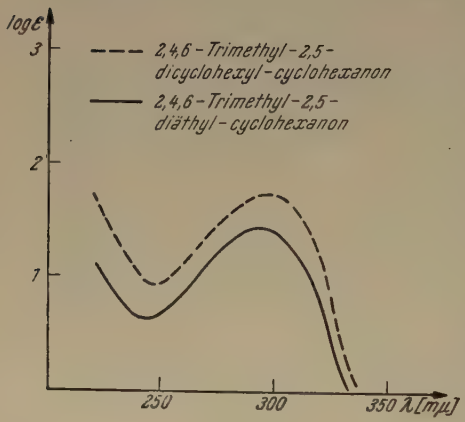
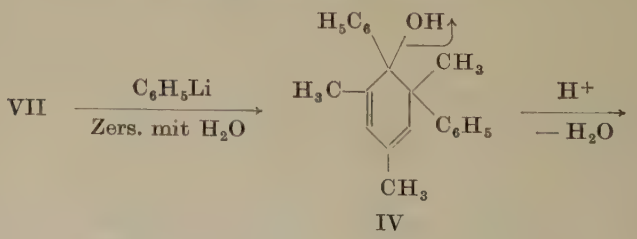
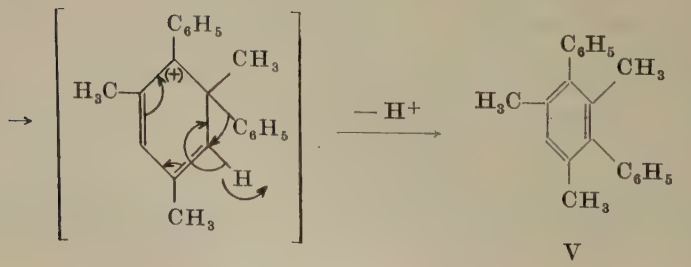


Abb. 1.

Während die Umsetzung von VII mit C_6H_5Li, wie weiter unten ausgeführt wird, quantitativ unter Bildung von IV verläuft, läßt sich zeigen, daß mit C_6H_5MgBr auch zu einem sehr kleinen Teil 1,2-Addition unter Bildung von IV eintritt. Wird nämlich das rohe Reaktionsprodukt der Umsetzung des Chinolacetats mit C_6H_5MgBr in alkohol. Lösung mit einigen Tropfen konz. H_2SO_4 versetzt, so läßt sich in sehr geringer Menge der KW $C_{21}H_{20}$ V isolieren.

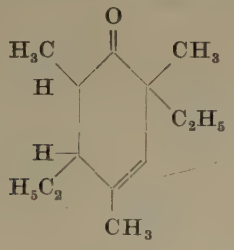
Die Entstehung von IV (2,4,6-Trimethyl-1,2-diphenyl-cyclohexadien-(3,5)-ol-(1)) ergibt sich, wie schon erwähnt, durch eine 1,2-Addition von C_6H_5Li an VII entsprechend folgendem Schema:



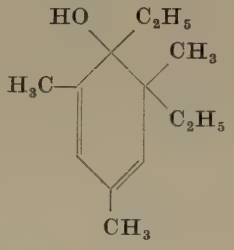


An der Formel IV lassen sich alle beobachteten Reaktionen zwanglos erklären. Bei der Einwirkung von Säuren tritt bei der Bildung von V eine der *Wagner*-Eliminierung analoge Reaktion ein, wie sie oben dargestellt ist. Das Besondere dieser Umlagerung besteht darin, daß an ihr ihr 3 C-Atome beteiligt sind, von welchen vor der Reaktion je eines als tertiäres, quartäres und sekundäres C-Atom, nachher alle als tertiäre C-Atome vorliegen.

Die oben beschriebene Reaktion des 2,4,6-Trimethyl-p-chinolacetats mit einem Überschuß von C_6H_5MgBr war auch von Wichtigkeit für die *Aufklärung der Reaktion* des gleichen *Chinolacetats mit* C_2H_5MgBr, auf die schon hingewiesen wurde. Wenn man einen analogen Reaktionsverlauf wie mit C_6H_5MgBr voraussetzt, so mußte dem mit C_2H_5MgBr erhaltenen Stoff die Konstitution eines *2,4,6-Trimethyl-2,5-diäthyl-cyclohexen(3)ons-(1)* (X) zukommen. Daneben war in kleiner Menge ein



X



XI

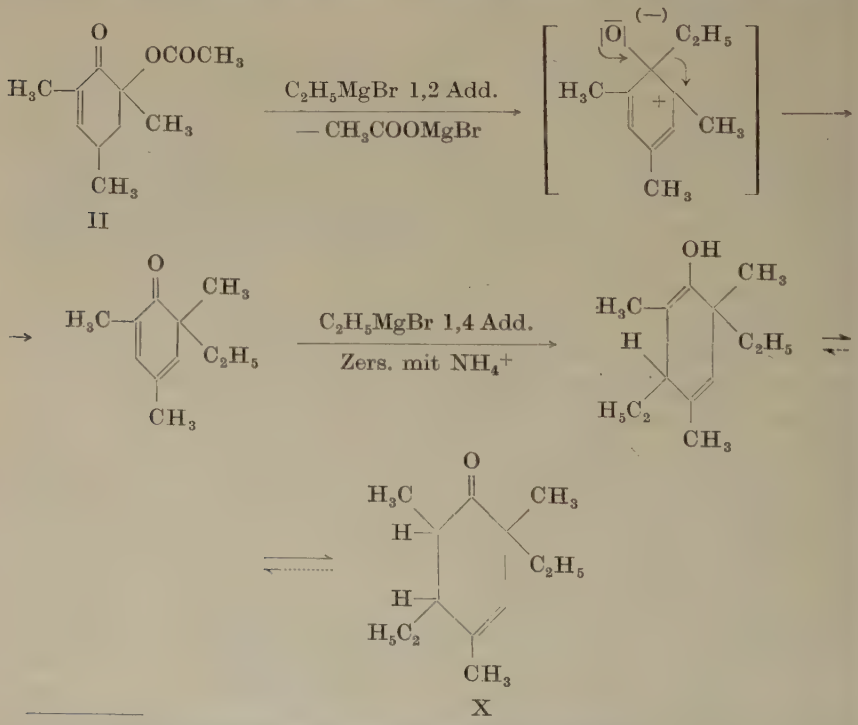
Stoff der Konstitution XI zu erwarten. Da wir nur mit kleinen Mengen arbeiten konnten, war eine exakte Aufteilung der öligen Reaktionsprodukte in einheitliche Stoffe nicht möglich. Wir waren daher zunächst bemüht, auf Grund der in X enthaltenen CO-Gruppe eine Abtrennung von XI durchzuführen. Es gelang aber nicht, die Ketogruppe mit einem Carbonylreagens, u. a. auch mit *Girard*-Reagens P, in Reaktion zu bringen. Wir haben daher zur Entfernung laugelöslicher Stoffe das Rohprodukt in 10%iger NaOH suspendiert und mit Wasserdampf übergetrieben. Nach dem Ausäthern des Destillats wurde der Ätherrückstand nach nochmaliger Destillation (Siedegrenzen 100 bis 115°/12 Torr) über Al_2O_3 der Adsorptionschromatographie unterworfen. Wie im exper. Teil näher beschrieben, erhielten wir 2 deutlich unterschiedene Fraktionen 1 und 2. Die Fraktion 1 gab Analysenwerte, die auf die erwartete Mol.-Formel $C_{13}H_{22}O$ für X bis auf einen kleinen Mehrwert im C stimmten. Es handelt sich bei der Verbindung um ein terpenartig riechendes Öl. Bei der *katalytischen Hydrierung* wird von X 1 Mol H_2 aufgenommen. Die entstandene ölige Verbindung der Mol.-Formel $C_{13}H_{24}O$ zeigt im UV-Spektrum eine CO-Bande (Abb. 1) und enthält keinen aktiven Wasserstoff. Ihr kommt die Konstitution eines *2,4,6-Trimethyl-2,5-diäthyl-cyclohexanons* zu. Die experimentell bestimmte

Molrefraktion von 60,04 stimmt mit der nach *Eisenlohr* für diese Verbindung berechneten (60,04) ausgezeichnet überein[6].

Einwandfreie Beweise für das Vorliegen der Verbindung XI in dem Reaktionsprodukt konnten wir nicht auffinden.

Ein im Vergleich mit der Verbindung *III unterschiedliches Verhalten zeigt X* bei der Behandlung mit HJ-Eisessig. Während, wie schon oben erwähnt, aus III der KW V entsteht, gewannen wir aus X einen in Lauge löslichen Körper mit phenolischen Eigenschaften, der nach der Analyse ein *Trimethyl-diäthyl-phenol darstellt.* Da der Bildungsmechanismus unklar ist, können wir auch noch keine Angabe über die wahrscheinliche Konstitution dieses Phenols machen.

Endlich müssen wir noch erwähnen, daß auch aus dem *2,4,6-Trimethyl-o-chinolacetat* (II) mit C_2H_5MgBr neben dem schon früher beschriebenen 2,4,6-Trimethyl-5-äthyl-phenol die *Verbindung X in wechselnden Mengen entsteht.* Es tritt also bei dem erwähnten Chinolacetat auch in nennenswertem Umfang neben der 1,4-Addition, die zu dem genannten Phenol führt, auch primär 1,2-Addition ein, die die Voraussetzung für den Ablauf der Folgereaktionen ist, an deren Ende die Verbindung X steht:



[6] Für die Durchführung dieser Bestimmung danken wir Herrn Dozent Dr. *F. Kuffner* bestens.

Vermutlich stellt auch das durch Reaktion des 2,4,6-Trimethyl-o-chinolacetats mit CH_3MgBr erhaltene, früher ganz kurz erwähnte[1], leicht bewegliche, terpenartig riechende Öl ein Gemisch von 2,2,4,5,6-Pentamethyl-cyclohexen-(3)-on-(1) und 1,2,2,4,6-Pentamethyl-cyclohexadien-(3,5)-ol-(1) dar.

Experimenteller Teil.

A. Allgemeines.

Die *Grignard*-Lösungen wurden in der üblichen Weise in absol. Äther dargestellt und die Mengenverhältnisse so gewählt, daß sie 1 molar waren. Von dem nicht umgesetzten Mg wurde in eine automatische, gegen Feuchtigkeits- und CO_2-Zutritt geschützte Bürette abdekantiert. Den genauen *Gehalt an metallorganischer Verbindung* haben wir durch Titration bestimmt[7].

Die *Darstellung des Phenyllithiums* und dessen Umsetzung mit Chinolacetat erfolgte wie früher[1] beschrieben. Zur *Gehaltsbestimmung* ließen wir eine gemessene Menge der ätherischen Lithiumphenyllösung in Wasser einfließen und titrierten mit 0,1 n HCl die gebildete Menge LiOH gegen Phenolphthalein.

Die im folgenden beschriebenen Umsetzungen führten wir in einem mit Rückflußkühler, KPG-Rührer und Gaseinleitungsrohr versehenen Vierhals-NS 4-Rundkolben durch, in dessen vierte Öffnung die automatische Bürette mit Hilfe eines Gummistopfens eingepaßt wurde.

Zu dem in absol. Äther gelösten Chinolacetat wurde die *Grignard*-Lösung aus der Bürette tropfenweise unter lebhaftem Rühren, Durchleiten von Stickstoff und Eiskühlung zufließen gelassen. Auf einen Überschuß der metallorganischen Verbindung in der Reaktionslösung prüften wir mit Hilfe des *Gilman*-Tests[8]. Die Menge des Chinolacetats, das Äthervolumen, die verwendete Menge der metallorganischen Verbindung und die Dauer der Einwirkung werden bei den einzelnen Versuchen gesondert angegeben. In der Regel beobachteten wir beim Zufließen der *Grignard*-Lösung zunächst das Auftreten eines gelben Niederschlages, dessen Farbe sich im Verlauf der Reaktion aufhellte. Nach Beendigung der Reaktion zersetzten wir, wie bei den einzelnen Versuchen angegeben, unter Eiskühlung entweder mit ges. NH_4Cl-Lösung oder Wasser. Die noch einmal ausgeätherte wäßr. Lösung wurde verworfen und die vereinigten Ätherlösungen, wie unten beschrieben, aufgearbeitet.

Die *Darstellung des 2,4,6-Trimethyl-p-chinolacetats (I)* ist schon früher von *F. Wessely, L. Holzer* und *H. Vilcsek*[1] beschrieben worden. Bei der Verwendung von Chloroform als Lösungsmittel gelingt die Gewinnung von I auf folgendem, etwas vereinfachtem Wege: Zu einer Lösung von 10 g Mesidin in 1000 ml absol. Chloroform wurde die Lösung von 40 g essigsäurefeuchtem PbTA in 250 ml absol. Chloroform unter Eiskühlung und Rühren während einer Zeitdauer von 90 Min. tropfenweise zugesetzt. Nach Abfiltrieren der aus der braunroten Lösung ausgeschiedenen Bleisalze haben wir die Chloroformlösung i. V. bei möglichst tiefer Temp. auf zirka 200 ml eingeengt und unter heftigem Rühren 400 ml Äther einfließen lassen, wobei das noch in Lösung befindliche Pb-Diacetat ausfällt. Durch Waschen mit ges. $NaHCO_3$-Lösung wurde die Lösung entsäuert und nach dem Trocknen das Lösungs-

[7] *H. Gilman, E. Zoellner* und *J. Dickey*, J. Amer. Chem. Soc. **51**, 1576 (1929).
[8] *H. Gilman* und *L. Heck*, Ber. dtsch. chem. Ges. **62**, 1379 (1929).

mittel bei möglichst tiefer Temp. vertrieben. Der ölige, vorwiegend aus I und 2,4,6-Trimethyl-p-chinol bestehende Rückstand wurde in 25 ml Acetanhydrid und 10 ml absol. Pyridin gelöst und 24 Stdn. bei Zimmertemp. belassen. Acetanhydrid, Essigsäure und Pyridin wurden anschließend im Wasserstrahlvak. entfernt und der Rückstand der Destillation unterworfen. In dem bei 0,05 Torr und einer Badtemp. von 100 bis 110° übergehenden Anteil konnten 5,5 g 2,4,6-Trimethyl-p-chinolacetat zur Kristallisation gebracht werden. Nach 2maligem Umlösen aus Petroläther zeigte dieses einen Schmp. von 56 bis 57°.

Die Ausbeute wird verbessert, wenn die beim Entsäuern anfallende wäßr. Lösung mit Äther extrahiert wird. So gewinnt man noch 2,2 g 2,4,6-Trimethyl-p-chinol vom Schmp. 43 bis 44° (aus Petroläther), das durch Acetylierung mit Acetanhydrid und Pyridin auf dem oben angegebenen Wege in I übergeführt werden kann. Gesamtausbeute an Chinolacetat 7,7 g (53% d. Th.). Bei der Oxydation des Mesidins in einer konz. Chloroformlösung verringert sich die Ausbeute an I.

Die *Darstellung des 2,4,6-Trimethyl-o-chinolacetats (II)* erfolgte auf dem schon früher[9] mitgeteilten Weg.

B. Spezielles.

I. Umsetzung des 2,4,6-Trimethyl-p-chinolacetats (I).

a) Mit 4 Mol Phenylmagnesiumbromid: 3,5 g I (= 0,018 Mole), 60 ml absol. Äther, 0,07 Mole C_6H_5MgBr. Nach deren Zugabe wurde noch 10 Min. am Wasserbad erhitzt. Der anschließend durchgeführte *Gilman*-Test verlief positiv. Die Zersetzung erfolgte mit ges. NH_4Cl-Lösung. Die Ätherlösung wurde durch mehrmaliges Waschen mit 2 n NaOH von phenolischen Bestandteilen (Phenol, Mesitol) befreit. Bei der Destillation des Ätherrückstandes konnte nach der Abtrennung eines aus Diphenyl und Diphenyl-methylcarbinol bestehenden Vorlaufs ein bei 130 bis 140° (Luftbad) und 0,005 Torr übergehendes zähes Öl erhalten werden. Aus diesem schied sich nach einigen Tagen eine kleine Menge von Kristallen ab, deren Anfall durch Zusatz von Petroläther vergrößert und beschleunigt werden konnte. Insgesamt wurden 0,8 g einer kristallisierten Verbindung erhalten, die durch Umlösen aus Methanol gereinigt wurde. Schmp. 107°[10] III. Ausbeute 16% d. Th.

Der Mutterlauge dieser Kristalle ließen sich durch öfteres Ausschütteln mit 1 n NaOH nur sehr geringe Mengen (0,5%) einer kristallisierten, nicht einheitlichen Substanz (Schmp. 164 bis 168°) entziehen, die nicht näher untersucht wurde. Neuerliche Destillation des alkaliunlöslichen Produktes ergab bei der Badtemp. von 120 bis 180°/0,05 Torr Öle verschiedener Viskosität. Ein weniger zähes (A) geht zuerst über, später folgt ein sehr zähes Öl (B). Aus A ließ sich durch Methanol noch die gleiche Verbindung vom Schmp. 107° isolieren, so daß die Ausbeute an III dadurch erhöht wird (Gesamtausbeute 1,0 g). Nach Abscheidung von III aus A ließ sich nach Behandlung mit HJ-Eisessig eine beträchtliche Menge des KW V isolieren. Dieser Befund deutet darauf hin, daß in dem ursprünglichen Reaktionsprodukt auch noch Stereoisomere von III enthalten sind.

$C_{21}H_{22}O$ (III). Ber. C 86,84, H 7,64, Molgew. 290.
Gef. C 86,79, H 7,66, Molgew. 272 *(Rast)*.

Die *Zerewitinoff*-Bestimmung ergab keinen aktiven Wasserstoff.

[9] *F. Wessely* und *E. Schinzel*, Mh. Chem. 84, 425 (1953).
[10] Sämtliche Schmp. sind im Apparat nach *Kofler* bestimmt.

b) Mit 5 Mol Phenyllithium: 5 g I (= 0,026 Mole), 250 ml absol. Äther, 0,130 Mole Phenyllithium. Anschließend wurde sofort mit ges. NH_4Cl-Lösung zersetzt. Nach Entfernung der phenolischen Anteile (Mesitol, Phenol) durch Waschen der Ätherlösung mit 1 n NaOH ergab die *Destillation des Ätherrückstandes* bei 0,01 Torr folgende Neutralteile: bei 80 bis 100° *Acetophenon und Diphenyl*, zwischen 125 und 150° ein zähes, gelbes Öl, welches nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte. Die bei einer Badtemp. von 125 bis 150° erhaltene Fraktion wurde daraufhin einer nochmaligen Destillation unterworfen und ergab bis maximal 130° ein dickflüssiges, leicht gelbes Öl, welches als *Diphenylmethylcarbinol* identifiziert werden konnte. *Bei 140 bis 150°* Badtemp. destillierte ein glasig erstarrendes gelbes Öl über. Aus Methanol erhielten wir *weiße Kristalle*, die nach 2maligem Umlösen konstant bei 93 bis 95° schmolzen *(IV)*. Ausbeute an IV, bezogen auf I, etwa 50% d. Th. In der Mutterlauge von IV war noch etwas dieser Verbindung enthalten, die wir aber nicht durch Kristallisation erhalten haben. Behandelten wir aber das Mutterlaugenprodukt von IV mit verd. Säuren, wie es weiter unten beschrieben ist, so gewannen wir noch 25% von V, bezogen auf das Ausgangsmaterial, so daß sich die Ausbeute an IV auf 75% erhöht.

Daß bei der Reaktion kein III entsteht, schließen wir aus Versuchen, die weiter unten (S. 845—846) beschrieben sind.

$C_{21}H_{22}O$ (IV). Ber. C 86,84, H 7,64, Molgew. 290.
Gef. C 86,95, H 7,61, Molgew. 286 *(Rast)*.

Die *Zerewitinoff*-Bestimmung ergab 1 aktives H-Atom.

c) Mit 1 Mol Phenylmagnesiumbromid: 5,8 g I (= 0,03 Mole), 100 ml Äther, 0,03 Mole C_6H_5MgBr. Der gleich nach Zusatz der Phenylmagnesiumbromidlösung durchgeführte *Gilman*-Test verlief negativ. Der während der Reaktion gebildete gelbe *Niederschlag* wurde abfiltriert und mit absol. Äther nachgewaschen. Seine Untersuchung wird weiter unten beschrieben. Die Zersetzung der vom Niederschlag abfiltrierten *Ätherlösung* erfolgte mit ges. NH_4Cl-Lösung. Nach dem Waschen der Ätherlösung mit 10%iger Natronlauge und Wasser wurde diese getrocknet und abgedampft. Der Ätherrückstand lieferte bei der *Destillation* bei 0,1 Torr und einer Badtemp. von 80 bis 100° 2,7 g eines gelben *Öls A*, bei 100 bis 120° 3,05 g eines gelben, zähen *Öls B* und als *Destillationsrückstand* erhielten wir ein sehr zähes *Öl C*.

Durch Anreiben mit Petroläther konnte das *Öl B* teilweise zur Kristallisation gebracht werden (Ausbeute 1,85 g). Die durch Waschen mit Petroläther und mehrfaches Umlösen aus diesem Lösungsmittel von anhaftendem Öl befreiten Kristalle zeigten einen Schmp. von 67 bis 68,5° (VII).

$C_{15}H_{16}O$. Ber. C 84,89, H 7,60. Gef. C 85,05, H 7,69.

Die Bestimmung des aktiven Wasserstoffs nach *Zerewitinoff* verlief negativ. Die Verbindung ist leicht löslich in Äther, Benzol, Methanol, Äthanol und unlöslich in verd. Laugen. Verbindung VII gibt keine Reaktion mit Dinitrophenylhydrazin und ist stabil gegen kochende, verd. wäßr. Alkalien und Säuren.

Das bei 80 bis 100° übergehende *Öl A* wurde mit der Mutterlauge von VII vereinigt, in Petroläther gelöst, auf eine Al_2O_3-Säule (3,5 cm × 20 cm) aufgetragen und der *Durchlaufchromatographie* unterworfen. Als Eluierungsmittel verwendeten wir Petroläther (Sdp. 30 bis 60°). In den ersten Fraktionen (50 ml Lösung) fand sich eine geringe Menge Diphenyl, die folgenden Eluate (50 ml Lösung) enthielten 1,65 g der Verbindung VII (ges. Ausbeute 3,50 g, das sind 55% d. Th.) und bei der weiteren Eluierung mit 500 ml Petroläther

konnten noch *0,57 g* unverändertes Ausgangsmaterial *(I)* gewonnen werden. Beim Durchwaschen der Säule mit 250 ml Äther fielen schließlich noch 0,75 g eines gelben, zähen Öls an, dem durch Digerieren mit 10%iger Natronlauge noch geringe Mengen Mesitol entzogen werden konnten.

Aus dem *Destillationsrückstand C* ließ sich bei 0,005 Torr und 120 bis 140° (Badtemp.) wenig eines zähen Öls übertreiben, das beim Anreiben mit III einige Kristalle dieser Verbindung ausschied.

Die Bildung von VII aus I durch Anwendung von 1 Mol C_6H_5MgBr läßt sich zwanglos durch Abspaltung von $CH_3COOMgBr$ aus einem primären 1,2-Additionsprodukt (vgl. Reaktionsschema S. 834) erklären. Es war daher von Interesse, den beim Hinzufügen der *Grignard*-Lösung zur ätherischen Chinolacetatlösung gebildeten Niederschlag auf die Anwesenheit von Mg-Acetat zu untersuchen.

Untersuchung des Niederschlages: Nach dem Trocknen betrug das Gewicht des oben erwähnten Niederschlages 4,9 g, berechnet für quant. Abspaltung von $CH_3COOMgBr$ 4,89 g. Der Niederschlag ist jedoch nicht völlig klar in Wasser löslich, sondern es bleibt eine kleine Menge $Mg(OH)_2$ und organische Substanz ungelöst, von der durch mehrfaches Ausschütteln mit Äther getrennt wurde. Nach Filtration der geringen Menge $Mg(OH)_2$ wurde die wäßr. Lösung eingeengt, mit sirupöser Phosphorsäure angesäuert und die in Freiheit gesetzte Essigsäure mit Wasserdampf übergetrieben. Das mit $AgNO_3$-Lösung auf Abwesenheit von Br-Ion geprüfte Wasserdampfdestillat erforderte zu seiner Neutralisation 190 ml 0,1 n NaOH, während sich für quantitative Abspaltung von $CH_3COOMgBr$ 300 ml 0,1 n NaOH berechnet.

Zum qualitativen Nachweis der Essigsäure haben wir das Wasserdampfdestillat zur Trockene eingedampft und das zurückbleibende Na-Acetat durch Umsatz mit p-Phenyl-phenacylbromid[11] in das p-Phenyl-phenacylacetat vom Schmp. 111° verwandelt, das mit einem synthetischen Produkt nach der Mischprobe identisch war.

d) Mit 1 Mol Phenyllithium: 2 g I (0,01 Mol), 50 ml absol. Äther, 0,01 Mol Phenyllithium. Nach einer Reaktionszeit von 15 Min. war der *Gilman*-Test negativ, ein weißer *Niederschlag A* hatte sich gebildet, die überstehende ätherische *Lösung B* war gelb gefärbt. Die Aufarbeitung erfolgte getrennt.

Den abfiltrierten und mehrmals mit absol. Äther gewaschenen, sehr hygroskopischen *Niederschlag A* nahmen wir in 40 ml Wasser auf und schüttelten zur Entfernung eventuell noch anhaftender organischer Verbindungen mit Äther aus. Die wäßr. Lösung säuerten wir mit 2 ml sirupöser Phosphorsäure an und trieben mit Wasserdampf die gebildete Essigsäure über. Zu deren Neutralisation waren 70 ml 0,1 n NaOH notwendig, während sich für quantitative Abspaltung von CH_3COOLi 100 ml berechnen. Anschließend verdampften wir zur Trockene und setzten nach der von *N. L. Drake* und *J. Bronitsky*[11] beschriebenen Methode mit p-Phenyl-phenacyl-bromid um. Die nach mehrmaligem Umlösen aus Äthanol erhaltenen Kristalle zeigten im Gemisch mit p-Phenyl-phenacyl-acetat keine Schmelzpunktsdepression.

Die *ätherische Lösung B* wurde mit Wasser, 1 n NaOH und wieder mit Wasser gut gewaschen, getrocknet und der Äther verdampft. Den Rückstand *destillierten* wir bei 0,04 Torr und erhielten bei einer Badtemp. von *80 bis 100°* ein fast farbloses Öl, das zum größten Teil aus unverändertem *Ausgangsmaterial I* bestand, bei *100 bis 120°* ein gelbes Öl, das nach dem Anreiben

[11] *N. L. Drake* und *J. Bronitsky*, J. Amer. Chem. Soc. **52**, 3715 (1930).

mit Petroläther fast vollständig kristallisierte. Die aus wenig Petroläther umgelösten Kristalle zeigten einen Schmp. von 67 bis 68,5° und gaben mit VII, S. 841, keine Schmelzpunktsdepression. Den mengenmäßig geringen, bis 120° nicht destillierenden *Rückstand* konnten wir eindeutig als *Substanz IV* identifizieren.

e) Mit 4 Mol Äthylmagnesiumbromid: 5,0 g I (= 0,026 Mole), 100 ml absol. Äther, 0,104 Mole C_2H_5MgBr. Die Zersetzung erfolgte nach kurzzeitigem Stehen mit ges. NH_4Cl-Lösung. Nach dem Vertreiben des Äthers verblieb ein gelbes, terpenartig riechendes Öl, das zur Abtrennung phenolischer Anteile mit 50 ml 10%iger Natronlauge bedeckt und mit *Wasserdampf übergetrieben* wurde. Das aus dem Wasserdampfdestillat durch Ausäthern wiedergewonnene Öl wurde bei 12 Torr und 100 bis 115° (Badtemp.) *destilliert.* Ausbeute 4,3 g.

1,55 g dieses Öls wurden in Petroläther gelöst, auf eine Al_2O_3-Säule (3,5 cm × 20 cm) aufgetragen und unter Verwendung von Petroläther (Sdp. 30 bis 60°) der *Durchlaufchromatographie* unterworfen. Die *Spitzenfraktionen* (180 ml Lösung) enthielten 0,9 g eines *farblosen Öls A.* Die weitere Eluierung mit Äther-Petroläther (1 : 1) lieferte noch 0,22 g eines teilweise in 10%iger NaOH löslichen, nach Mesitol riechenden Öls, mit dessen Untersuchung wir uns nicht näher befaßt haben.

A wurde bei 12 Torr und 110 bis 120° (Badtemp.) *destilliert* und lieferte bei der Analyse die der Verbindung X zukommenden Werte.

$C_{13}H_{22}O$. Ber. C 80,35, H 11,41. Gef. C 80,84, H 11,35.

Die *Zerewitinoff*-Bestimmung verlief negativ. n_D^{20} 1,4759.

II. Umsetzung des 2,4,6-Trimethyl-o-chinolacetats (II).

a) Mit 4 Mol Äthylmagnesiumbromid: 15,0 g II (= 0,078 Mole), 150 ml Äther, 0,312 Mole C_2H_5MgBr. Die Zersetzung erfolgte nach kurzzeitigem Stehen mit ges. NH_4Cl-Lösung. In dem nach dem Vertreiben des Äthers erhaltenen Reaktionsprodukt konnte eine größere Menge *Äthylmesitol* (2,4,6-Trimethyl-5-äthyl-phenol) zur Kristallisation gebracht werden. Aus dem nicht *kristallisierenden Anteil* ließen sich in einem *Claisen*-Kolben mit eingebauter *Widmer*-Spirale bei 0,8 Torr und 80 bis 83° (Badtemp. 110°) *6,0 g eines terpenartig riechenden Öls A* übertreiben. Der *Destillationsrückstand* lieferte bei der Fortführung der Destillation bei 0,05 Torr noch einen weiteren Anteil Äthylmesitol (Gesamtausbeute 3,0 g).

Zur *Entfernung phenolischer Anteile* wurde das Öl A mit 10 ml 1 n NaOH digeriert, zentrifugiert und die wäßr. Lösung mit einer Pipette abgehoben. Diese Operation wurde so oft wiederholt, bis beim Ansäuern der alkalischen Lösung keine Fällung mehr auftrat. Schließlich wurde A mit 20 ml 10%iger Natronlauge bedeckt und mit *Wasserdampf übergetrieben.* Das nach Ausäthern des Wasserdampfdestillats wiedergewonnene Produkt haben wir bei 0,08 Torr und 50 bis 70° destilliert (X) (Ausbeute 3,6 g) $n_D^{20,5}$ 1,4776.

Eine geringe Menge dieses Öls wurde zur Entfernung letzter Reste phenolischer Produkte 12 Stdn. über metall. Natrium stehengelassen und nochmals destilliert. Dieses Produkt wurde analysiert.

$C_{13}H_{22}O$ (X). Ber. C 80,35, H 11,41. Gef. C 80,62, H 11,64.

III. Untersuchung der Reaktionsprodukte.

a) Verbindung III.

Katalytische Hydrierung zu 2,4,6-Trimethyl-2,5-dicyclohexyl-cyclohexanon: Mit Pd-Tierkohle in Alkohol erfolgte keine Wasserstoffaufnahme, die Hydrierung gelang jedoch mit PtO_2 in Eisessig. 0,138 g der Verbindung III, in 40 ml Eisessig gelöst, nehmen in Gegenwart von 0,16 g vorher aushydriertem PtO_2 innerhalb 20 Stdn. 85 ml Wasserstoff auf (ber. für 7 Mole H_2 80 ml). Nach der üblichen Aufarbeitung wurde ein zähes Öl erhalten, das bei 130° (Luftbad)/0,005 Torr destillierte und nach kurzer Zeit erstarrte. Durch Umlösen des Rohproduktes (0,136 g) aus Methanol ließen sich farblose Kristalle vom Schmp. 133 bis 134° gewinnen.

$C_{21}H_{36}O$. Ber. C 82,83, H 11,92, Molgew. 304.
Gef. C 82,72, H 11,78, Molgew. 296 *(Rast)*.

Die *Zerewitinoff*-Bestimmung ergab keinen aktiven Wasserstoff. Die Ketogruppe bleibt unangegriffen; das UR-Spektrum bestätigt diesen Befund.

Reduktion mit $LiAlH_4$ zu 2,4,6-Trimethyl-2,5,-diphenyl-hexen-(3)-ol: 0,27 g der Verbindung III, gelöst in 40 ml absol. Äther, wurden einer Lösung von 0,15 g $LiAlH_4$ in 30 ml absol. Äther tropfenweise zugesetzt und 2 Stdn. am Rückfluß gekocht. Nach der üblichen Aufarbeitung erhielten wir eine farblose, kristallisierte Verbindung (0,27 g), die nach mehrfachem Umlösen aus Methanol einen Schmp. von 113° (Sintern ab 110°) zeigte.

$C_{21}H_{24}O$. Ber. C 86,25, H 8,27. Gef. C 85,89, H 8,28.

Die *Zerewitinoff*-Bestimmung zeigte die Anwesenheit eines aktiven Wasserstoffatoms.

Durch halbstündiges *Erhitzen* der Verbindung $C_{21}H_{24}O$ (Schmp. 113°) mit der gleichen Gewichtsmenge 10%iger Pd-Kohle auf 300° wird diese in eine farblose Verbindung umgewandelt, die nach einmaligem Umlösen aus Methanol einen Schmp. von 131° (Sintern ab 125°) zeigte und im Gemisch mit dem KW V keine Depression ergab.

Einwirkung von Jodwasserstoffsäure: 0,1 g der Verbindung III, gelöst in 10 ml Eisessig, wurden mit 5 ml Jodwasserstoffsäure (d = 1,7) 22 Stdn. am Rückfluß gekocht. Nach dem Erkalten wurde auf Eis gegossen, mit Na-Acetat gepuffert und das ausgeschiedene Jod mit Na-Thiosulfat reduziert. Durch Ausäthern, Entsäuern der Ätherlösung mit ges. $NaHCO_3$-Lösung und Vertreiben des Äthers wurde ein farbloses Öl erhalten, das nach Destillation bei 90 bis 110° (Luftbad)/0,02 Torr zur Kristallisation gebracht werden konnte. Die aus Methanol umgelöste Verbindung zeigte einen Schmp. von 131° (Sintern ab 129°).

$C_{21}H_{20}$. Ber. C 92,60, H 7,40. Gef. C 92,82, H 7,29.

Im Gemisch mit dem KW V zeigte sich keine Depression des Schmelzpunktes.

b) Verbindung IV.

Einwirkung verd. alkohol. Schwefelsäure: Wie eingangs erwähnt, genügen für die Wasserabspaltung sehr kleine Mengen einer starken Säure. Wir lösten die Substanz IV in möglichst wenig warmen Methanol oder Äthanol und fügten je 10 ml Lösung 2 bis 3 Tropfen konz. Schwefelsäure zu, worauf V sofort in Form von Blättchen ausfiel. Die so erhaltenen Kristalle zeigten nach dem Waschen und Trocknen einen Schmp. von 118 bis 119°, nochmaliges

Umlösen aus Äthanol oder Methanol bzw. 24stünd. Aufbewahren führte aber eine Umlagerung in eine höherschmelzende, nadelförmig kristallisierende Modifikation vom Schmp. 132 bis 133,5° herbei. Unsere Untersuchungen beschränkten sich auf diese stabile Modifikation.

$C_{21}H_{20}$. Ber. C 92,60, H 7,40, Molgew. 272.
Gef. C 92,71, H 7,34, Molgew. 274 *(Rast)*.

c) Verbindung VII.

Katalytische Hydrierung zu 2,4,6-Trimethyl-2-phenyl-cyclohexanon: 0,194 g der Verbindung VII, gelöst in 5 ml Alkohol, nahmen in Gegenwart von 0,1 g 10%iger Pd-Kohle innerhalb von 25 Min. 43,2 ml Wasserstoff auf (ber. für 2 Mole H_2 41 ml). Nach der üblichen Aufarbeitung erhielten wir ein bei 100 bis 110° (Luftbad)/0,05 Torr übergehendes farbloses Öl.

$C_{15}H_{20}O$. Ber. C 83,27, H 9,32. Gef. C 83,64, H 9,29.

Durch Umsatz mit Phenylhydrazin und Dinitrophenylhydrazin konnte aus diesem Öl kein kristallisiertes Derivat erhalten werden.

Umsetzung mit Phenylmagnesiumbromid: 1,3 g der Verbindung VII (= 0,0061 Mole), 50 ml Äther, 0,015 Mole C_6H_5MgBr. Der anschließend durchgeführte *Gilman*-Test verlief positiv. Die Lösung färbt sich intensiv gelb, scheidet aber nur eine sehr geringe Menge eines Niederschlages aus. Ohne Filtration dieses Niederschlages wurde mit ges. NH_4Cl-Lösung zersetzt. Die *Destillation des Ätherrückstandes* lieferte neben einem geringen, aus Diphenyl bestehenden Vorlauf ein bei 0,005 Torr und 100 bis 140° (Badtemp.) übergehendes Öl, das bei der Wiederholung der Destillation in einen bei *100 bis 120°* übergehenden, leichter beweglichen und einen bei *120 bis 140°* destillierenden zäheren Anteil (0,79 g) getrennt werden konnte.

Die *höher übergehende Fraktion* lieferte beim Anreiben mit Petroläther, Animpfen mit III und mehrtägigem Stehen im Eisschrank farblose *Kristalle (0,2 g)*, die nach dem Umlösen aus Methanol einen Schmp. von 106° (Sintern ab 103°) zeigten und mit *Verbindung III* keine Schmelzpunktsdepression ergaben. Der *nicht kristallisierende Anteil* lieferte nach einer Redestillation, bei der nochmals eine geringe Menge des bei 100 bis 120° übergehenden Vorlaufs abgetrennt wurde, auf die Summenformel $C_{21}H_{22}O$ stimmende Werte.

$C_{21}H_{22}O$. Ber. C 86,84, H 7,64. Gef. C 86,71, H 7,31.

In ihm sind demnach Isomere der Verbindung III enthalten. Dementsprechend läßt er sich so wie diese durch Kochen mit Jodwasserstoffsäure-Eisessig in den KW V verwandeln (vgl. Umsetzungen der Verbindung III).

Dieser aus einem Isomerengemisch der Summenformel $C_{21}H_{22}O$ bestehende, nicht kristallisierende Anteil liefert ferner beim Versetzen seiner methanol. Lösung mit einigen Tropfen konz. H_2SO_4 nach einiger Zeit wenige farblose Nadeln vom Schmp. 131°, die sich auf Grund des Mischschmp. mit dem *KW V als identisch* erwiesen. Dieser Befund spricht für das Vorliegen einer geringen Menge der Verbindung IV in dem Isomerengemisch, denn III liefert unter den gleichen Bedingungen den KW V nicht (vgl. Umsetzungen der Verbindung IV).

Umsetzung mit Phenyllithium: Wir setzten einer Lösung von 0,1 g VII (0,00047 Mole) in 2 ml absol. Äther 0,0024 Mole Phenyllithium zu und ließen 30 Min. stehen, wobei kein Niederschlag auftrat. Nach der Zersetzung mit Wasser, Waschen und Trocknen der ätherischen Lösung wurde das Lösungs-

mittel abgedampft und der Rückstand bei 0,005 Torr destilliert, wobei wir bei einer Badtemp. von 120 bis 130° ein farbloses, glasig erstarrendes Öl erhielten, welches wir in möglichst wenig heißem Methanol lösten. Die nach dem Abkühlen der Lösung anfallenden Kristalle waren nach Schmp. und Mischschmp. *mit IV identisch.*

Die *Umsetzung von VII mit 5 Molen Phenyllithium* verlief praktisch quantitativ. Auf Grund dieses Befundes ist zu schließen, daß auch bei der Umsetzung von I mit einem Überschuß von Phenyllithium, wenn überhaupt, nur Spuren von III gebildet werden können.

d) Verbindung X.

Katalytische Hydrierung zu 2,4,6-Trimethyl-2,5-diäthyl-cyclohexanon: 1,5 g X, gelöst in 50 ml Eisessig, zeigten in Gegenwart von 0,2 g PtO_2, das vorher aushydriert wurde, einen Wasserstoffverbrauch von 238 ml (= 1,37 Mole H_2 ber. für $C_{13}H_{22}O$). Bei der Aufarbeitung wurde das Lösungsmittel nicht vollständig im Vak. vertrieben, sondern die auf zirka 10 ml eingeengte Lösung nach dem Aufnehmen in Äther mit ges. $NaHCO_3$-Lösung ausgeschüttelt. Der Ätherrückstand lieferte bei der Destillation ein bei 50 bis 60° (Badtemp.)/0,05 Torr übergehendes, sehr leicht bewegliches, farbloses Öl, das nach 12stünd. Stehen über metall. Natrium und Redestillation analysiert wurde.

$C_{13}H_{24}O$. Ber. C 79,51, H 12,33. Gef. C 79,89, H 12,38.

Die Bestimmung nach *Zerewitinoff* verlief negativ. $n_D^{19} = 1{,}4636$, $d^{19} = 0{,}9016$.

Einwirkung von Jodwasserstoffsäure: 2,0 g X, gelöst in 35 ml Eisessig, wurden mit 10 ml Jodwasserstoffsäure (d = 1,7) versetzt und 24 Stdn. am Rückfluß gekocht. Die Aufarbeitung erfolgte in der bei Verbindung III beschriebenen Weise (S. 844). Das rohe Reaktionsprodukt lieferte bei seiner Destillation neben einem bei 60 bis 75°/0,4 Torr übergehenden, öligen Vorlauf ein bei 75 bis 90° (Badtemp.)/0,4 Torr destillierendes, gelbes Öl (0,66 g), das spontan kristallisierte. Durch Umlösen aus Petroläther erhielten wir aus diesem farblose Nadeln vom Schmp. 104 bis 106°.

$C_{13}H_{20}O$. Ber. C 81,20, H 10,48. Gef. C 81,27, H 10,45.

Die Substanz ist in 10%iger NaOH in der Hitze löslich. Bei dieser Verbindung dürfte es sich um ein Trimethyl-diäthyl-phenol handeln.

Mit der näheren Untersuchung des Vorlaufs (60 bis 75°) haben wir uns nicht befaßt.

Die Mikroanalysen wurden von Herrn Dr. *G. Kainz* im Mikrolaboratorium des II. Chemischen Institutes ausgeführt.

Bei der Durchführung der Versuche erfreuten wir uns der sachverständigen Mitarbeit von Herrn *W. Silhan.*

Über die Isolierung definierter Guajacylpropanketone aus Fichtensulfitablauge.

Von

K. Kratzl und **E. Klein.**

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

(Eingelangt am 13. Juli 1955.)

Nachdem auf papierchromatographischem Wege aus technischer Fichtensulfitablauge die durch Äthanolyse entstandenen Guajacylpropanketone („*Hibbert*sche Bausteine") nachgewiesen wurden, gelang die *präparative* Isolierung und Identifizierung von α-Äthoxypropioguajakon, Vanilloylacetyl und Guajacylaceton neben Vanillin. Diese stellen unseres Wissens die ersten definierten Phenylpropankörper dar, die aus der Ligninsulfosäure erhalten wurden. Die Mengen sind wesentlich geringer als bei Holz und betragen, berechnet auf Klasonlignin mit 15,3% Methoxyl, etwa 10 bis 15% der bei der Äthanolyse des Fichtenholzes anfallenden Guajacylpropanketone.

Als Modellsubstanz wurde die Guajacylaceton-α-sulfosäure äthanolysiert. Sie ergab Guajacylaceton und etwas Vanilloylacetyl. Die Sulfogruppe wird hier leicht abgespalten im Gegensatz zur isomeren Propioguajakon-α-sulfosäure. Ein analoges Verhalten wurde unter ähnlichen Bedingungen schon früher beobachtet[7]. Die von *E. Adler*[1] dargestellte Guajacylglycerin-α-sulfosäure gab unter diesen milden Bedingungen keine Entsulfitierung und daher auch nicht die definierten Guajacylpropanketone. Zur Abspaltung dieser Sulfogruppe sind höhere Salzsäurekonzentrationen notwendig.

Die Fichtenligninsulfosäure ist wie das Lignin ein polymeres Guajacylpropanderivat. Die Sulfogruppe dürfte nach den Arbeiten der schwedischen Autoren *E. Adler* und *B. O. Lindgren*[1] in α-Stellung zum Phenyl-

[1] *E. Adler* und *S. Yllner*, Svensk Papperstidn. **57**, 78 (1954). — *E. Adler*, *B. O. Lindgren* und *U. Saedèn*, ibid. **55**, 245 (1952). — *E. Adler* und *S. Yllner*, Acta Chem. Scand. **7**, 570 (1953). — *B. O. Lindgren*, ibid. **3**, 1011 (1949); Svensk Papperstidn. **55**, 78 (1952).

kern stehen. Definierte Phenylpropanderivate aus Ligninsulfosäure sind unseres Wissens bisher nicht isoliert worden, wohl aber Spaltprodukte, die einen Schluß auf das Vorhandensein solcher Gruppierungen zulassen.

Durch die alkalische Spaltung z. B. konnte Vanillin und Acetaldehyd isoliert werden[2], wobei die Struktur der Seitenkette einer Coniferylaldehydhydrosulfosäure festgelegt wurde, die allerdings mengenmäßig von untergeordneter Bedeutung ist. Auch durch das Studium der Phloroglucin-Salzsäure-Reaktion nach alkalischer Spaltung von Sulfit wurde das Vorhandensein einer Coniferylaldehydhydrosulfosäurestruktur nachgewiesen[3]. Daneben gibt es auch polymere Anteile, die diese beiden Spaltprodukte ergeben[2].

Die Äthanolyse des Holzes und Lignins liefert etwa 10% definierte Phenylpropankörper[4]. Ligninsulfosäure wurde nur in wenigen Versuchen der Behandlung mit alkoholischer Salzsäure unterworfen[5], wobei eine starke Zunahme des Alkoxyls festgestellt wurde. Ein Teil des aufgenommenen Alkoxyls kann durch verdünnte Säure wieder abgespalten werden[5]. Phenylpropankörper wurden bisher auf diese Art nicht aufgefunden.

Da wir nach Ausarbeitung einer papierchromatographischen Methode[6] zum Nachweis der definierten Guajacylpropanketone („*Hibbert*sche Bausteine") auch in Ligninsulfosäurepräparaten diese nachweisen konnten und so einen qualitativen Nachweis geführt hatten, war es notwendig, diese auch präparativ zu isolieren und ihre Mengen in Form kristallisierter Verbindungen (Derivate) zu bestimmen.

Schon bei der papierchromatographischen Aufarbeitung war uns aufgefallen, daß verschieden hergestellte Trockenpräparate aus technischen Sulfitablaugen verschieden starke Flecke zeigten. Es wurden deshalb mehrere Isolierungs- und Reinigungsmethoden mit papierchromatographischen Methoden überprüft.

Die Resultate der Äthanolyse sind in Tabelle 1 enthalten:

[2] *K. Kratzl*, Exper. **2**, 469 (1946); Mh. Chem. **78**, 173, 392 (1947). — *K. Kratzl* und *F. Rettenbacher*, Mh. Chem. **80**, 622 (1949).

[3] *E. Adler* und *L. Ellmer*, Acta Chem. Scand. **2**, 839 (1948). — *E. Adler*, *K. J. Björkquist* und *S. Häggroth*, ibid. **2**, 931 (1948).

[4] *A. B. Cramer*, *M. J. Hunter* und *H. Hibbert*, J. Amer. Chem. Soc. **61**, 509 (1939). — *L. Brickmann*, *W. L. Hawkins* und *H. Hibbert*, ibid. **62**, 2149 (1940). — *E. West*, *A. S. MacInnes* und *H. Hibbert*, ibid. **65**, 1187 (1943). — Siehe auch *F. E. Brauns*, The Chemistry of Lignin, S. 465—479. New York: Academic Press.

[5] *E. G. King*, *F. E. Brauns* und *H. Hibbert*, Canad. J. Res., Sect. B **13**, 88 (1935). — *C. Kullgren*, Svensk Kem. Tidskr. **44**, 15 (1932); **49**, 65 (1937).

[6] *K. Kratzl* und *W. Schweers*, Mh. Chem. **85**, 1046, 1166 (1954); Chem. Ber., im Druck.

Tabelle 1.

Material	Menge Äthanolysenöl am γ-Start	I	II	III	IV
lauge roh	200	+	+	+	++
lauge dialysiert	200	+	++	+	+++
lauge entkalkt mit Na_2CO_3	200	+	+	+	++
lauge entkalkt mit Na_2CO_3 und lialysiert	200	+	++	++	++
lauge entkalkt mit $(NH_4)_2CO_3$	200	+	+	+	+
lauge entkalkt mit $(NH_4)_2CO_3$ und lialysiert	200	+	+	+	++
lauge chinolingefällt	200	+	++	+	+++
lauge chinolingefällt und dialysiert	200	+	++	+	+++
lauge entsalzt mit Ionenaustauscher	200	+	+	+	+

I Vanillin, + schwach,
II α-Äthoxypropioguajakon ++ mittel,
III Vanilloylacetyl, +++ stark.
IV Guajacylaceton.

Es zeigte sich, daß die mit Natriumkarbonat entkalkte und dialysierte Ablauge für die präparative Äthanolyse besonders geeignet erscheint. Hierbei werden sicher schon beim Entkalken (Adsorption), aber auch durch die anschließende Dialyse beträchtliche Anteile entfernt. Neben Zuckern, Uronsäuren und anorganischen Ionen sind es auch niedermolekulare Ligninsulfosäuren.

Aus 36 l technischer Sulfitablauge konnten so nur 1615 g Trockenrückstand gewonnen werden, es war somit über die Hälfte der Trockensubstanz durch diese Reinigungsmethode verloren gegangen. Die Analysenwerte dieses Trockenrückstandes waren: 8,3% Asche, 6,0% S, 10,3% OCH_3.

1580 g wurden mit 10,5 l einer 4,5%igen absol.-alkohol. Salzsäure 48 Stdn. im CO_2-Strom gekocht. Es bleibt ein Rückstand, der folgende Analysenwerte zeigt: Asche 9,2%; S 5,57%; OCH_3 14,2%. Die weitere Aufarbeitung erfolgte analog der Vorschrift *H. Hibberts*[4]. Nach Einengen und Ausgießen in Wasser fiel ein Niederschlag aus, dessen Analysenwerte waren: Asche 0%; S 4,57%; OCH_3 15,63%. Die wäßrige Lösung wurde mit Benzol extrahiert und der Extrakt im Vakuum (CO_2) eingedampft. Es hinterblieb 19,8 g rotes Öl (A). Beim Ansäuern der wäßrigen Lösung fällt ein weiterer Niederschlag aus, der folgende Analysenwerte ergab: Asche 0%; S 2,35%; OCH_3 17%.

Die Niederschläge zeigen also hohen Alkoxylgehalt. (Das Alkoxyl wurde auf OCH_3 berechnet, und kann teilweise auch aus Äthoxylgruppen stammen.) In Übereinstimmung mit den bisherigen Beobachtungen[5] dürfte somit auch hier eine Alkylierung der Sulfosäure bei der Alkoholyse eingetreten sein.

Nach Umfällen des aus dem Benzolextrakt gewonnenen Öles (A) aus Aceton-Petroläther wurde es von Harzanteilen abgetrennt und im

Hochvakuum destilliert. Das Destillat wurde in Benzol gelöst und mit Natriumbisulfit, Natriumbikarbonat und Natronlauge extrahiert. Beim Ansäuern der in Alkali löslichen Fraktion fiel ein Öl an, das *Hibbert* nicht beobachtete und das auch bei einem analogen Versuch an Holz nicht gefunden wurde.

Tabelle

I	Destilliertes Öl		Bisulfitfraktion		Bikarbonatfraktion	
	g	%	g	%	g	%
II Fichtenligninsulfosäure	9,5		2,0		0,09	
1580 g entsprechen 1065 g „Klasonlignin"*		0,9		0,19		0,008
III Fichtenholzmehl	19,3		3,0		0,26	
450 g entsprechen 129 g Klasonlignin		15,0		2,31		0,21
IV Fichtenholz nach *Hibbert*[4] ...	33,8		3,9		0,35	
828 g entsprechen 237 g Klasonlignin		14,2		1,64		0,15

* Der scheinbare Klasonligningehalt wurde als reine Vergleichszahl aus dem Methoxylgehalt berechnet (Klasonlignin 15,3% Methoxyl); wobei hier wie üblich etwa 10% Fehler anzunehmen ist, da auch methoxylhaltige Kohlehydrate anwesend sein können.

Aus der Bisulfitfraktion wurde das Vanilloylacetyl nach Hochvakuumdestillation und Umkristallisieren in einer Menge von 0,9 g gewonnen. Weiters wurden aus dieser Fraktion 0,16 g kristallisiertes Vanillin erhalten, sowie 0,09 g Guajacylaceton gewonnen, das als Thiosemicarbazon identifiziert wurde.

Aus der alkalischen Fraktion wurden 1,17 g α-Äthoxypropioguajakon erhalten. Dieses stellt ein Öl dar und wurde mit 2,4-Dinitrofluorbenzol in den entsprechenden kristallinen Diphenyläther übergeführt, der bei 102° schmilzt.

$C_{18}H_{18}O_8N_2$ (390,34). Ber. C 55,38, H 4,65, OCH_3 16,50.
Gef. C 55,61, H 4,74, OCH_3 16,35.

Der analoge Diphenyläther des Propioguajakons hatte den Schmp. 146 bis 147°.

$C_{16}H_{14}O_7N_2$ (346,29). Ber. C 55,46, H 4,07, N 8,09, OCH_3 8,96.
Gef. C 55,34, H 4,21, N 7,81, OCH_3 9,20.

Alle aufgefundenen Körper wurden durch Mischschmelzpunktsproben mit den synthetisch gewonnenen Reinsubstanzen identifiziert sowie auch noch durch den R_f-Wert gekennzeichnet. Aus der alkalischen Fraktion konnte außer α-Äthoxypropioguajakon durch Hochvakuumdestillation (100 bis 130°/0,005 Torr) ein gelbes Öl erhalten werden, das teilweise kristallisierte und dessen Zuordnung noch aussteht.

In der Tabelle 2 sind die Ausbeuten der definierten Körper, die so aus Fichtenligninsulfosäure erhalten wurden, den von uns aus einer analogen Aufarbeitung von 450 g entharztem Fichtenholzmehl gewonnenen Mengen gegenübergestellt. Sie wurden außerdem in Zeile 4 mit den von *E. West, A. S. MacInnes* und *H. Hibbert*[4] erhaltenen Ergebnissen verglichen.

2.

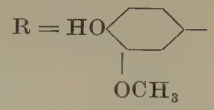
Alkali-fraktion		Neutral-fraktion		I		II		III		IV	
g	%	g	%	g	%	g	%	g	%	g	%
3,7		0,88		0,16		1,17		0,87		0,09	
	0,35		0,08		0,015		0,11		0,08		0,008
6,6		1,4		0,17		1,5		0,27		0,13	
	5,1		1,8		0,13		1,1		0,21		0,10
12,9		1,8		0,29		2,98		0,46		0,25	
	5,5		0,76		0,12		1,26		0,19		0,11

I Vanillin R—CHO

II α-Äthoxypropioguajakon R—CO—CH(OC_2H_5)—CH_3

III Vanilloylacetyl R—CO—CO—CH_3

IV Guajacylaceton R—CH_2—CO—CH_3

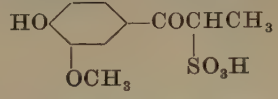
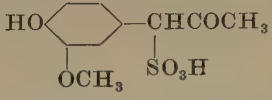
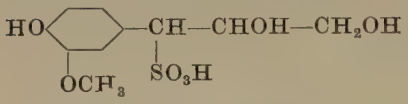


Trotz der verlustreichen Aufarbeitung zeigte die von uns durchgeführte Äthanolyse des Fichtenholzes eine gute Übereinstimmung in quantitativer Hinsicht mit den Resultaten *H. Hibberts* und Mitarb.[4]. Berechnet auf Klasonlignin mit 15,3% OCH_3 liefert die Ligninsulfosäure allerdings wesentlich geringere Ausbeuten an definierten Stoffen. Statt 1,57% werden nur 0,21% erhalten; jedoch ist hier die Aufarbeitung noch verlustreicher, da von bisher an Holz nicht erhaltenen Fraktionen getrennt werden mußte. Dies war uns schon bei der papierchromatographischen Trennung aufgefallen[6].

Eine weitere Frage ist, ob die *Hibbert*schen Bausteine aus sulfitierten oder nichtsulfitierten Einheiten stammen. Um dieser Frage modellmäßig näher zu kommen, haben wir einige Modellsubstanzen den analogen Äthanolysebedingungen unterworfen und papierchromatographisch aufgearbeitet. Weitere Modellsubstanzen sind in Arbeit.

Befindet sich die Sulfogruppe in α-Stellung zum Kern und einer Carbonylgruppe (b), wird sie bei der Äthanolyse abgespalten. Das Hauptprodukt ist das entsprechende Phenylacetonderivat, im Falle der Guajacylaceton-α-sulfosäure das Guajacylaceton. In früheren Versuchen wurden von *A. v. Wacek* und *K. Kratzl* bei der Phenylaceton-α-sulfosäure eine

Tabelle 3.

	I	II	III	IV
a) Propioguajakon-α-sulfosäure 	—	—	—	—
b) Guajacylaceton-α-sulfosäure 	+?	—	++	++++
c) Guajacylglycerin-α-sulfosäure 				
mit 3%iger alkohol. HCl	—	—	—	—
mit 9%iger alkohol. HCl	+?	+	+	—
mit 25%iger alkohol. HCl	+?	+++	+++	+++

analoge Abspaltung festgestellt[7]. Allerdings wurde in dieser Arbeit nicht bei den milden Bedingungen der *Hibbert*schen Äthanolyse gearbeitet. Ist die Stellung von Sulfogruppe und Carbonylgruppe vertauscht (a), tritt so keine Entsulfitierung und Bildung der *Hibbert*schen Bausteine ein. Diese beiden Modellsubstanzen haben konstitutionschemisch untergeordnete Bedeutung. Heute wichtig erscheint Modellsubstanz (c), da *E. Adler* und Mitarb.[1] gezeigt haben, daß Guajacylglycerin bei Sulfitierungsbedingungen in (c) übergeht. Guajacylglycerin gibt nach den Untersuchungen *E. Adlers*[1] bei der Äthanolyse die *Hibbert*schen Ketole. Die Guajacylglycerin-α-sulfosäure wird bei der Äthanolyse mit 3%iger absol.-alkohol. Salzsäure nicht in diese übergeführt. Schon mit 9%iger, aber in noch viel ausgeprägterem Maße mit 25%iger absol.-alkohol. Salzsäure findet eine Entsulfitierung und Überführung in die *Hibbert*schen Bausteine statt.

Es muß weiteren Arbeiten überlassen bleiben, zu entscheiden, ob die *Hibbert*schen Bausteine aus der Ligninsulfosäure aus sulfonierten oder nichtsulfonierten Anteilen des Lignins stammen. Eine Abspaltung der Sulfogruppe aus der Seitenkette fettaromatischer Sulfosäuren ist aber, wie die Modellversuche zeigten, prinzipiell möglich.

Nähere experimentelle Angaben finden sich in der Dissertation *E. Klein*, Universität Wien 1956.

Der Österr. Ges. für Holzforschung sei für die Bereitstellung der Mittel auch an dieser Stelle bestens gedankt.

[7] *A. v. Wacek* und *K. Kratzl*, Cellulosechem. **20**, 110 (1942).

Synthese höherkondensierter Ringsysteme durch intermolekulare Dehydrierung verschiedener Moleküle unter Verknüpfung und Ringschluß.

X. Mitteilung: Über das vermeintliche Dibrom-terrylen und das Terrylen *E. Clars*.

Von

A. Zinke, H. Nußmüller und **R. Ott.**

Aus dem Institut für Organische und Pharmazeutische Chemie der Universität Graz.

(Eingelangt am 23. Juli 1955.)

Mit 3 Abbildungen.

Es wird gezeigt, daß dem *Clar*schen „Terrylen" eine andere Struktur zukommen dürfte und sein „Dibromterrylen" ein KW, vermutlich das Quaterrylen ist.

In einer Mitteilung, betitelt: „Das Kondensationsprinzip, ein einfaches neues Prinzip im Aufbau der aromatischen Kohlenwasserstoffe", beschreibt *E. Clar*[1] u. a. auch zwei als Terrylen bzw. Quaterrylen benannte Verbindungen, denen er die Formeln I bzw. II zuordnet. Bei seinen theoretischen Erörterungen über das Kondensationsprinzip stützt er sich unter anderem auch auf die Ergebnisse von Absorptionsmessungen dieser beiden Verbindungen und findet für die „Absorptionen der ersten Banden" Werte, die mit den von ihm auf Grund seiner Theorie berechneten gut übereinstimmen. Vor kurzem konnten wir nun zeigen[2], daß das Quaterrylen nicht ein Kohlenwasserstoff der Formel II, sondern vielmehr das schon lange bekannte Periflanthen III ist. In dieser Mitteilung soll nun gezeigt werden, daß auch die von *Clar* angenommene Struktur seines Terrylens durchaus nicht gesichert ist und sein Dibromterrylen überhaupt kein Halogen enthält. Durch diesen Nachweis erfährt die von *Clar* aufgestellte Reihe der „Rylene" eine erhebliche Verminderung.

[1] Chem. Ber. **81**, 52 (1948).

[2] *A. Zinke, L. Pack* und *R. Ott*, Mh. Chem. **82**, 384 (1951).

Clar stellt das Terrylen aus Perylen und 1-Brom-naphthalin in einer Aluminiumchlorid-Natriumchlorid-Backschmelze dar und bezeichnet diese Reaktion als eine „einfache, durchsichtige Synthese" des Kohlenwasserstoffes I. Bei dieser Darstellung soll nach *Clar* als Nebenprodukt ein Dibrom-terrylen (dunkelviolette, glänzende Blättchen, Schmp. 447 bis 450°) auftreten, das eine charakteristische Absorptionsbande bei 5600 Å aufweisen soll. Er vermutet sogar, obwohl er den Nachweis des Broms schuldig bleibt, auf Grund der geringen Löslichkeit und des hohen Schmp. dieser Substanz, daß sie das symmetrische 3,11-Dibrom-Derivat des Terrylens sei. Das Terrylen beschreibt *Clar* als braune, bei 384 bis 386° schmelzende Blättchen, die sich in konz. Schwefelsäure violett lösen.

Wir haben nach *Clar* Perylen mit 1-Bromnaphthalin umgesetzt und das Reaktionsprodukt nach seinen Angaben aufgearbeitet. Tatsächlich konnten wir zunächst eine Substanz erhalten, die in ihren Eigenschaften dem „Dibrom-terrylen" *Clar*s entspricht. Entgegen den Angaben *Clar*s enthält sie jedoch, wie wir sowohl auf einfachem Wege (*Beilstein*-Probe), wie auch durch quantitative Bestimmung feststellen konnten, kein Halogen. Die Elementaranalyse zeigt, daß ein Kohlenwasserstoff vorliegt. Aus den mit Hilfe eines *Zeiß*schen Handspektroskops mit Reagensglas-Kondensator ermittelten Absorptionsmaxima kann angenommen werden, daß es sich um ein Gemisch der von *Clar* beschriebenen Verbindungen „Dibrom-terrylen" und „Terrylen" handelt. Es löst sich in konz. Schwefelsäure blau (die Lösung gibt mit Wasser violette Flocken), in Xylol rosa mit violettem Stich und grüner Fluoreszenz.

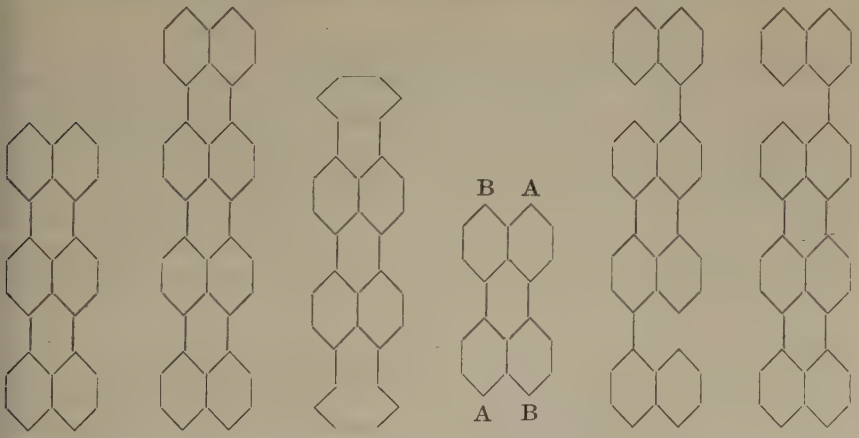
Da demnach das *Clar*sche „Dibrom-terrylen" kein Brom enthält, hielten wir es nicht für nötig, zur Reindarstellung des Terrylens das sublimierte Produkt in Xylollösung mit Natrium bis zum Verschwinden der Bande des „Bromderivates" zu kochen, wie es *Clar* tut. Ein Versuch zeigte übrigens, daß selbst stundenlanges Kochen (auch verdünnter Lösungen) mit Natrium keine sichtbare Veränderung bewirkt. Deshalb schlugen wir zur Auftrennung des Rohproduktes den Weg des Chromatographierens von Lösungen in Nitrobenzol bzw. Xylol an Aluminiumoxydsäulen, stand. n. *Brockmann*, Akt. St. I (Riedel de Haën) ein. Auf diesem, wegen der geringen Trennschärfe zwar langwierigen und mühsamen Weg gelang es, 3 Kohlenwasserstoffe rein darzustellen. Nebenstehende Tabelle 1 enthält einige charakteristische Daten dieser Verbindungen.

Ihren Eigenschaften und ihren Absorptionsmaxima im Sichtbaren nach könnten der Kohlenwasserstoff 3 das „Dibrom-terrylen", die Verbindung 2 das „Terrylen" *Clar*s sein. Unsere Produkte haben allerdings wesentlich höhere Schmp. als *Clar* angibt, sind demnach jedenfalls reiner. Die Analysendaten des Kohlenwasserstoffs 3 stimmen auf eine Verbindung der Zusammensetzung $C_{40}H_{20}$, die auch dem Quaterrylen zukommt.

Tabelle 1.

	Kristalle	Farbe	Lösungsfarbe in H_2SO_4	Fällung mit H_2O	Schmp. (unkorr.)
KW 1	Nadelbüschel	purpurrot	blaustichig, violett	violette Flocken	302°
KW 2	kleine Kristalldrusen bzw. Plättchen	braunrot	blaustichig, violett	braunrote Flocken	440—442°
KW 3	Plättchen	dunkelviolett	blau, in dünnen Schichten schwach grünstichig	violette Flocken	schmilzt bis 470° nicht

Um zu prüfen, ob tatsächlich ein Kohlenwasserstoff II vorliegt, setzten wir das 3,9-Dibromperylen IVa und das 3,4,9,10-Tetrachlorperylen IVb in der Aluminiumchlorid-Natriumchlorid-Backschmelze mit Naphthalin um. Unter der Voraussetzung, daß hierbei die peri-Stellen des Naphthalins mit den Halogenen der Verbindungen IV in Reaktion treten, war bei diesen Synthesen die Bildung von II zu erwarten. Tatsächlich entstand



I II III IVa: A=Br, B=H V VI
IVb: A und B=Cl

bei beiden Versuchen praktisch nur der Kohlenwasserstoff 3, wodurch die Annahme, daß ihm die Formel II zukommt, gestützt wird. Auch bildet sich der gleiche Kohlenwasserstoff neben anderen Produkten in der Aluminiumchlorid-Natriumchlorid-Backschmelze des Perylens selbst. Die C-Werte der Elementaranalysen der beiden anderen Kohlenwasserstoffe liegen etwas tiefer, die H-Werte etwas höher als die entsprechenden

beim Kohlenwasserstoff 3. Vielleicht sind diese Verbindungen Dinaphthylperylene vom Typ V oder halbgeschlossene Verbindungen von der Art VI. Das derzeit vorliegende experimentelle Material reicht zu einer Entscheidung noch nicht aus und müßte durch eindeutig verlaufende Synthesen ergänzt werden.

Die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen neuerdings, daß Reaktionen der im Titel erwähnten Art beim Perylen verhältnismäßig leicht eintreten. So bildet sich der violette Kohlenwasserstoff 3 auch aus Perylen und Naphthalin in der Aluminiumchlorid-Natriumchlorid-Backschmelze.

Bei fast allen beschriebenen Reaktionen entstehen jedoch keine einheitlichen Produkte, sondern Gemische, deren Auftrennung große Schwierigkeiten bereitet. Deshalb sind auch die Ausbeuten an reinen Verbindungen sehr gering.

Wenn nun auf Grund einer so wenig einheitlich verlaufenden Bildungsreaktion auf eine bestimmte Struktur geschlossen wird, kann diese wohl nicht als gesichert gelten. Theorien, die von derartigen kaum begründeten Strukturaussagen ausgehen, wie jene über das „Kondensationsprinzip" von *E. Clar*, ermangeln daher einer ausreichenden Basis.

Experimenteller Teil.

Mikroanalysen: *R. Kretz* und *H. Biemann*.

Aluminiumchlorid-Natriumchlorid-Backschmelze von Perylen und 1-Bromnaphthalin.

a) *Nach E. Clar*: 2 g Perylen wurden mit 1,6 g 1-Bromnaphthalin in einer Mischung von 12 g Aluminiumchlorid und 2,4 g Natriumchlorid 15 Min. bei 130° verbacken. Die Aufarbeitung erfolgte nach den zitierten Angaben[1]. Durch Sublimieren des Xylolauszuges und Umkristallisieren des Sublimats aus Xylol und dann mehrmals aus Nitrobenzol wurde das *Clar*sche „Dibromterrylen" erhalten. Die *Beilstein*-Probe und die quantitative Mikrobestimmung des Halogens fielen negativ aus.

Gef. C 95,92, H 4,53.

Diese offenbar mit dem *Clar*schen „Dibromterrylen" identische Substanz ist ein Kohlenwasserstoffgemisch, aus dem sich durch Chromatographieren auf dem unten beschriebenen Weg die Kohlenwasserstoffe 2 und 3 gewinnen lassen.

b) *Aufarbeitung durch Chromatographieren*: Die Hälfte des Rohproduktes (6,4 g) eines Ansatzes nach a) mit 4 g Perylen wurde 3mal mit je 100 ccm siedendem Xylol, die andere Hälfte mit 900 ccm siedendem Nitrobenzol ausgezogen und jede der Lösungen durch Säulen von Aluminiumoxyd stand. n. *Brockmann*, Akt. St. I (Riedel de Haen) durchfließen gelassen.

Aus der Xylollösung wurde neben anderen nicht weiter verarbeiteten Zonen eine orangerote erhalten, die mit Xylol-Methanol eluiert wurde. Das erhaltene Produkt wurde in Xylollösung neuerlich chromatographiert und die aus der orangeroten Zone erhaltene Substanz (KW 1) aus Xylol mehrfach umkristallisiert. Purpurrote Nadelbüschel, Schmp. 300 bis 302°, in Xylol

schwach orangefarben mit schwach gelbgrüner Fluoreszenz löslich (Abs.-Bd. 500 mμ), H_2SO_4: blaustichig-violett (555 mμ).

$C_{40}H_{24}$ (504,59). Ber. C 95,21, H 4,79.

$C_{40}H_{22}$ (502,58). Ber. C 95,59, H 4,41. Gef. C 95,49, H 4,51.

Das Chromatogramm der Nitrobenzollösung zeigt zwei ineinander übergehende Hauptzonen, von denen die eine mehr violetten, die andere mehr roten Farbton aufweist. Sie werden möglichst getrennt mit Nitrobenzol-Methanol eluiert und die erhaltenen Produkte in Nitrobenzollösung mehrfach chromatographiert, bis sich nur mehr je eine Zone ausbildet.

Aus der so erhaltenen orangeroten Zone läßt sich eine Substanz (Kohlenwasserstoff 2) gewinnen, die durch mehrfaches Umkristallisieren aus Xylol in braunroten Kriställchen anfällt. Schmp. 440 bis 442°, in Xylol mit gelber Farbe und fahlgrüner Fluoreszenz löslich (Abs.-Bd. 455, 485, 520 mμ), H_2SO_4: rein violett mit braungelber Fluoreszenz (Abs.-Bd. 570 mμ).

Gef. C 95,39, H 4,54.

Das aus der violetten Zone gewonnene Produkt (Kohlenwasserstoff 3) kann durch Sublimieren und Umkristallisieren aus Nitrobenzol in dunkelvioletten Plättchen erhalten werden. Es zeigt bis 470° keinen Schmp., löst sich in konz. H_2SO_4 blau, dünne Schichten zeigen schwachen Grünstich (Abs.-Bd. 615, 680 mμ), in Xylol rein violett mit braungelber Fluoreszenz (Abs.-Bd. 485, 520, 560 mμ).

$C_{40}H_{20}$ (500,60). Ber. C 95,97, H 4,03. Gef. C 96,04, H 4,27.

Aluminiumchlorid-Natriumchlorid-Backschmelze des 3,9-Dibromperylens mit Naphthalin.

Reaktionsansatz: 0,3 g IVa[3], 0,3 g Naphthalin, 1,8 g Aluminiumchlorid und 0,4 g Natriumchlorid; 21 Stdn. bei 130 bis 140°. Aufarbeitung durch Sublimation und Chromatographieren. Die aus der violetten Zone eluierte Substanz ist nach ihren Eigenschaften mit dem oben beschriebenen Kohlenwasserstoff 3 identisch.

Aluminiumchlorid-Natriumchlorid-Backschmelze des 3,4,9,10-Tetrachlorperylens mit Naphthalin.

Reaktionsansatz: 0,25 g IVb[4], 0,33 g Naphthalin, 1,5 g Aluminiumchlorid und 0,5 g Natriumchlorid 20 Min. bei 130°. Aus dem Rohprodukt wurde durch Chromatographieren des Nitrobenzolauszuges eine violette Zone erhalten, die bei der Aufarbeitung wieder den Kohlenwasserstoff 3 ergab.

Auf gleichem Wege läßt sich auch aus der Backschmelze von Perylen mit Naphthalin und von Perylen allein der Kohlenwasserstoff 3 gewinnen.

Nachtrag bei der Korrektur: Herr Privatdozent Dr. *E. Schauenstein* (Institut für Theoretische und Physikalische Chemie der Universität

[3] *A. Zinke, F. Linner* und *O. Wolfbauer*, Ber. dtsch. chem. Ges. 58, 323 (1925). — *A. Zinke, K. Funke* und *N. Lorber*, ibid. 60, 577 (1927).

[4] *A. Zinke, A. Pongratz* und *K. Funke*, Ber. dtsch. chem. Ges. 58, 330 (1925).

Graz) hatte die Freundlichkeit, die Absorptionsspektren der drei Kohlenwasserstoffe mit dem lichtelektrischen *Zeiß*-Spektrographen aufzunehmen. Die erhaltenen Kurven sind in den Abb. 1, 2 und 3 wiedergegeben.

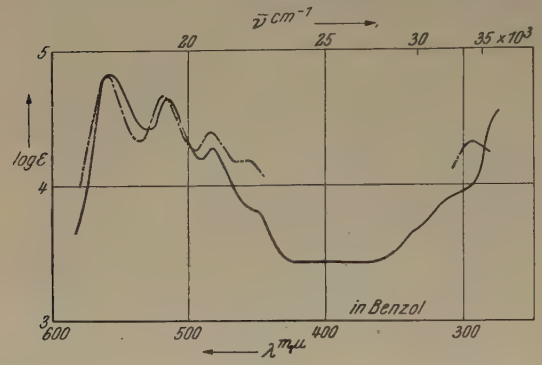


Abb. 1. ——— KW 3, —·—·— *Clars* „Dibromterrylen".

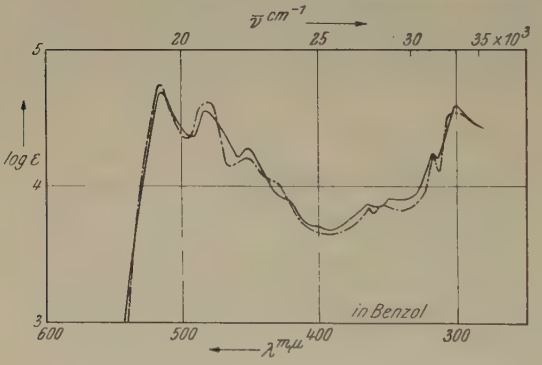


Abb. 2. ——— KW 2, —·—·— *Clars* „Terrylen".

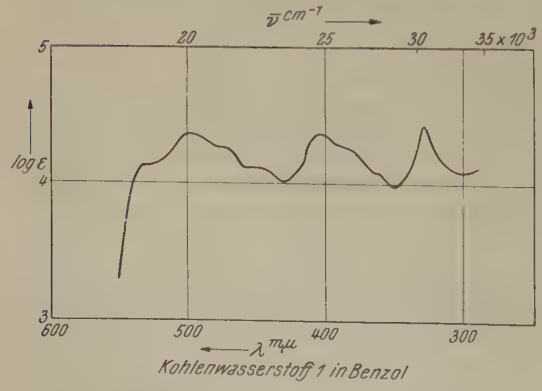


Abb. 3. Kohlenwasserstoff 1 in Benzol.

Aus den Kurven der Abb. 1 und 2 ist ersichtlich, daß der Kohlenwasserstoff 3 dem „Dibromterrylen", der Kohlenwasserstoff 2 dem „Terrylen" *Clars* entsprechen. Die geringen Abweichungen besonders bei ersterem sind darauf zurückzuführen, daß die *Clars*chen Verbindungen nicht rein waren. Sein „Dibromterrylen" war, wie die Kurven zeigen, ein Gemisch, bestehend vorwiegend aus dem KW 3 mit KW 2. Der ähnliche Verlauf der Kurven dieser beiden Kohlenwasserstoffe läßt auf eine strukturelle Verwandtschaft schließen.

Einen gänzlich anderen Charakter zeigt die Absorptionskurve des Kohlenwasserstoffes 1 (Abb. 3), über dessen Struktur noch nichts Sicheres ausgesagt werden kann. Vielleicht reagierte bei der Bildung dieser Verbindung das Naphthalin in 1,2-Stellung unter Bildung eines 5-Ringes.

Der Aufbau der Silizide M_5Si_3*.

Von

E. Parthé, B. Lux und H. Nowotny.

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität, dem Institut für Physikalische Chemie der Technischen Hochschule Wien und der Metallwerk Plansee G. m. b. H., Reutte-Tirol.

Mit 1 Abbildung.

(Eingelangt am 1. August 1955.)

Die noch unaufgeklärte Struktur der zweiten Modifikation von Nb_5Si_3 bzw. Ta_5Si_3 wurde bestimmt. Diese Phasen kristallisieren im Cr_5B_3-Typ, dessen Parameter für die 8 (h) Lage korrigiert wurde. Eine Übersicht über die im Mittelgebiet (33 bis 40 At.-% Si) auftretenden Silizide der Übergangsmetalle (4 a-, 5 a-, 6 a-Gruppe) wird gegeben und der genetische Zusammenhang der hier bestehenden Gitter erörtert.

Wie kürzlich mitgeteilt[1], ergab die Auswertung von Einkristall- und Pulveraufnahmen an Nb_5Si_3- und Ta_5Si_3-Proben neben der schon bekannten tetragonalen Form (Raumgruppe D_{2d}^{11}) eine weitere tetragonale Kristallart[2]. Die Diagramme lassen sich mit den schon angegebenen Gitterkonstanten für Nb_5Si_3 mit $a = 6{,}55_7$, $c = 11{,}86_0$ und Ta_5Si_3 mit $a = 6{,}50_3$ und $c = 11{,}84_9$ vollständig indizieren.

Die Auslöschungsgesetze: ($h\,k\,l$) nur mit $h + k + l = 2\,n$ vorhanden, sowie ($0\,k\,l$) nur mit $k = 2\,n$ und $l = 2\,n$ vorhanden, führen auf die

* M bedeutet Metall.

[1] *E. Parthé, H. Nowotny* und *H. Schmid*, Mh. Chem. **86**, 385 (1955).

[2] Die Herstellung der Ta_5Si_3-Proben erfolgte durch Tempern von Kaltpreßlingen aus Siliziumpulver (99,9% Si, Pechiney, Paris) und Tantalhydridpulver bei 1600° C in gereinigter Argonatmosphäre. Letzteres wurde durch Pulverisierung von Tantalblech, welches in Wasserstoffatmosphäre bei 1300° C versprödet wurde, dargestellt. Die Nb_5Si_3-Proben wurden aus demselben Siliziumpulver und Niobpulver (*C. Stark*, Goslar) in analoger Weise erhalten.

charakteristische Raumgruppe D_{4h}^{18}. Dasselbe Raumsystem liegt bei der von *F. Bertaut* und *P. Blum*[3] ermittelten Struktur von Cr_5B_3 vor. Versuche, mit den von den genannten Autoren angegebenen Parametern eine zufriedenstellende Übereinstimmung zwischen berechneten und beobachteten Intensitäten zu erreichen, mißlangen. Da bei der Berechnung der Cr_5B_3-Struktur lediglich die Metallatompositionen festgelegt und die Boratome nach Maßgabe des freien Raumes verteilt worden waren, versuchten wir, die Parameter der den Borlagen entsprechenden Siliziumpunktlagen abzuändern. Mit den Punktlagen für Me: 4 (*c*) und 16 (*l*) mit $x = 0{,}166$ und $z = 0{,}15$ bzw. für Si: 4 (*a*) und 8 (*h*) mit $x = 0{,}375$ statt 0,125 erreichten wir sehr gute Übereinstimmung zwischen beobachteten und berechneten Intensitäten bei Nb_5Si_3 (Tabelle 1) und Ta_5Si_3 (Tabelle 2). Durch die Veränderung des Parameters wird auch die starke Kompression der Si- und Ta-Atome bzw. B- und Cr-Atome in den Lagen mit $z = 0$, 0,15 und 0,85 beseitigt, da die Si-Atome bzw. B-Atome dann günstigere Lückenpositionen einnehmen.

Interessant ist die hier beobachtete Isotypie zwischen Siliziden und Boriden, welche z. B. auch bei Ta_2Si und Ta_2B angetroffen wurde.

Nach diesem Ergebnis bestehen im Gebiet von 33 bis 40 At.-% Si die in Tabelle 3 und Tabelle 4 angegebenen Silizidphasen. Der hexagonale $D\,8_8$-Typ[4], die von *Aronsson* bestimmte tetragonale Silizidstruktur[5] (in der Folge $T\,1$ genannt) und die neubestimmte zweite tetragonale Phase (ab nun $T\,2$ bezeichnet) wurden bei früheren Untersuchungen der Silizidsysteme meist gemeinsam aufgefunden. Ein sorgfältiges Studium der Verhältnisse[6, 7, 8] bewies, daß sicher bei der 5 *a*- und 6 *a*-Gruppe der $D\,8_8$-Typ durch geringe Verunreinigungen, wie z. B. C, N, O, stabilisiert wird und demnach nicht im binären System Me—Si auftritt. Die zwei tetragonalen Phasen scheinen reine binäre Silizide zu sein und dürften Hoch- und Tieftemperaturmodifikationen darstellen[1, 7]. Auf Grund von metallographischen Untersuchungen wurde diesen Phasen vorerst die Formel M_3Si_2 gegeben. In diesem Zusammenhang soll erwähnt werden, daß die von *G. Brauer* und *W. Scheele*[9] angegebenen Phasen α-Nb_2Si und β-Nb_2Si nach neuerlichen Untersuchungen den $T\,2$-Typ und den $D\,8_8$-Typ aufweisen. Da zumindest der $D\,8_8$-Typ einen größeren Homogenitätsbereich aufweist, können Analysen von

[3] *F. Bertaut* und *P. Blum*, C. r. acad. sci., Paris **236**, 1055 (1953).
[4] Bezeichnung nach Strukturbericht.
[5] *B. Aronsson*, Acta Chem. Scand. **9**, 137 (1955).
[6] *L. Brewer* und *O. Krikorian*, UCRL 25 44 Univ. of California (1954).
[7] *A. Knapton*, Nature **175**, 730 (1955).
[8] *H. Nowotny, E. Parthé, R. Kieffer* und *F. Benesovsky*, Mh. Chem. **85**, 255 (1954).
[9] *G. Brauer* und *W. Scheele* in Anorg. Chem. II, Fiat-Ber. S. 103. Wiesbaden: Dietrichsche Verlagsbuchhandlung. 1948.

Tabelle 1. Auswertung und Intensitätsberechnung der Niobsilizidphase Nb_5Si_3 (T 2) (Cr-K_α-Strahlung).

(h k l)	$10^3 \cdot \sin^2\Theta$ berechnet	$10^3 \cdot \sin^2\Theta$ beobachtet	Intensität berechnet	Intensität geschätzt	Bemerkungen
(001)	9,29	—	0		gesetzmäßig ausgelöscht
(100)	30,42	—	0		
(002)	37,4	—	5,2	—	
(110)	60,85	—	0,0035	—	
(112)	98,25	97,6	14,3	ss	
(200)	121,0	—	5,06	—	
(004)	148,7	148,9	13,3	ss	
(202)	159,1	159,0	25,1	ms	
(211)	161,4	161,6	84,5	mst	
(114)	209,6	208,9	30,6	m	
(213)	235,7	235,0	127,9	sst	
(220)	243,2	242,5	19,71	s	
(204)	270,7	268,4	52,1	mst	
(222)	280,6	280,8	0,879	sss	
(310)	304,2	304,6	67,0	mst	
(006)	334,5	333,9	10,8	ms	
(312)	357,1	—	1,12	—	
(215)	384,1	—	0	—	
(224)	391,9	—	0,846	—	
(116)	395,4	—	0,616	—	
(321)	404,3	—	0	—	
(314)	452,7	—	0,01	—	
(206)	456,2	—	2,34	—	
(323)	478,6	—	0	—	
(400)	486,5	—	2,23	—	
(402)	523,9	524,4	1,25	s	
(411)	526,3		8,9		
(330)	547,5	547,1	7,85	s	
(226)	577,7	576,5	6,04	sss	
(332)	584,9	583,4	35,2	sss	
(008)	595,0	593,7	4,69	sss	
(413)	600,6	598,8	59,6	m	
(217)	607,1	607,4	44,4	m	
(420)	608,0		14,65		
(325)	627,0	—	0	—	
(404)	635,2	637,8	14,72	m	
(316)	638,5		39,6		
(422)	645,4	—	0,824	—	
(118)	655,9	—	1,41	—	
(334)	696,0	695,4	61,1	m	
(208)	716,7	711,3	9,45	sss	
(415)	749,0	—	1,62	—	
(424)	756,7	—	2,13	—	
(431)	769,3	—	1,75	—	
(510)	790,5	—	1,86	—	
(406)	820,0	821,4	14,05	sss	
(512)	827,9	828,0	21,4	sss	

(Fortsetzung der Tabelle 1.)

(h k l)	$10^3 \cdot \sin^2 \Theta$ berechnet	$10^3 \cdot \sin^2 \Theta$ beobachtet	Intensität berechnet	Intensität geschätzt	Bemerkungen
(228)	838,2	838,4	42,9	ss	
(433)	843,6	—	2,7	—	
(327)	850,0	—	0	—	
(336)	882,0	881,9	75,0	m	
(521)	891,0	899,3	84,0	m—mst	
(318)	899,0		110,0		
(219)	909,4		76,0		
(0010)	929,0	926,8	33,5	ss, d	
(514)	939,2	940,7	388,0	mst—st	
(426)	942,5		90,2		
(523)	965,6	963,6	559,0	sst	
(417)	972,0	970,4	502,0	sst	
(440)	973,0		185,5		

Tabelle 2. Auswertung und Intensitätsberechnung der Tantalsilizidphase Ta_5Si_3 (T 2) (Cr-K_α-Strahlung).

(h k l)	$10^3 \cdot \sin^2 \Theta$ berechnet	$10^3 \cdot \sin^2 \Theta$ beobachtet	Intensität berechnet	Intensität geschätzt	Bemerkungen
(001)	9,31	—	0		gesetzmäßig ausgelöscht
(100)	30,94	—	0		
(002)	37,23	—	2,04	—	
(110)	61,9	—	0,256	—	
(112)	99,08	99,6	18,5	s	
(200)	123,7	123,8	5,3	sss	
(004)	149,0	150,2	11,22	ss	
(202)	160,9	160,3	21,15	ms	
(211)	164,0	165,4	58,4	mst	
(114)	210,85	211,8	21,35	m—ms	
(213)	238,5	239,5	87,0	sst	
(220)	247,5	247,0	8,92	s	
(204)	272,7	273,0	34,2	m	
(222)	284,7	288,7	0,95	sss	
(310)	309,4	311,1	38,8	m—st	
(006)	335,0	335,6	13,35	ms	
(312)	346,7	345,5	0,85	sss	
(215)	387,5	—	0	—	
(224)	396,5	—	0,966	—	
(116)	396,85	—	0,226	—	
(321)	411,8	—	0	—	
(314)	458,5	458,2	0,398	sss	
(206)	458,7		1,28		
(323)	486,3	486,0	0	—	
(400)	495,0	494,8	1,29	sss, d	
(402)	532,2	534,9	2,52	m	
(411)	535,3		9,16		

(Fortsetzung der Tabelle 2.)

(h k l)	$10^3 \cdot \sin^2 \Theta$ berechnet	$10^3 \cdot \sin^2 \Theta$ beobachtet	Intensität berechnet	Intensität geschätzt	Bemerkungen
(330)	557,0	557,5	8,92	ms	
(226)	582,5	583,4	5,54	s—ms	
(332)	594,2	595,4	32,1	ms—m	
(008)	595,8		3,11		
(413)	609,8	609,1	40,0	st	
(217)	610,7		34,6		
(420)	619,0	619,1	10,15	ms—m	
(325)	635,3	—	0	—	
(404)	644,0	642,8	14,0	mst—st	
(316)	644,5		31,3		
(422)	656,2	656,2	1,30	s	
(118)	657,7		1,09		
(334)	706,0	705,0	49,2	mst	
(208)	719,5	716,0	6,19	ss	
(415)	758,8	—	0,33	—	
(424)	768,0	—	0,83	—	
(431)	783,3	—	0,037	—	
(510)	805,0	—	0,382	—	
(406)	830,0	830,7	1,43	ss, d	
(512)	842,2	842,3	18,3	m	
(228)	843,3		30,6		
(433)	857,8	—	0,042	—	
(327)	858,5	—	0	—	
(336)	892,0	891,8	50,0	st	
(318)	905,3	906,6	68,4	sst	
(521)	906,8		68,6		
(219)	908,7		60,0		
(0010)	931,2	928,6	30,8	ms	
(426)	954,0	952,4	114,8	st—ssst	
(514)	954,0		1299		
(523)	980,3	α_1 980,6	852	ssst, d	
(417)	982,3	α_2 982,5	755		

Proben am metallreichen Ende des Einphasenbereiches zur Aufstellung der Formel Nb_2Si führen[10].

Zufolge der ähnlichen Entstehungsbedingungen war der Gedanke naheliegend, in den drei Strukturen gemeinsame Bauelemente zu suchen. Wie schon *Bertaut* und *Blum*[3] bemerken, liegt eine strukturelle Verwandtschaft zwischen dem *C* 16-Typ (Ta_2Si) und dem *T* 2-Typ (Ta_5Si_3) vor. Beide Strukturen gehören zum Typ der Polyflußspate. Nach *Hellner*[11] bezeichnet man als Polyflußspattypen solche Strukturen, die sich aus

[10] Wir danken Herrn Prof. *G. Brauer* für die Übersendung der Dissertation von *W. Scheele*.

[11] Nach *E. Hellner*, Second International Congress of Crystallography. Stockholm K 10 (1951).

Tabelle 3. Punktlagen der verschiedenen M_5Si_3-Phasen und Ta_2Si. Abstände der nächsten Nachbarn und Abstände der Tantalatome in den Antiprismen bei Ta_5Si_3 bzw. Ta_2Si.

		C 16			T 1			T_2			D 8_8		
	Raumgruppe	D_{4h}^{18}—I 4/mcm			D_{2d}^{11}—I 42 m			D_{4h}^{18}—I 4/mcm			D_{6h}^{3}—C 6/mcm		
	Metallpunktlagen	8 (h) $x = 0{,}166$			2 (a) 2 (b) 16 (j) $x = 0{,}27_7$ $y = 0{,}07_4$ $z = 0{,}25$			4 (c) 16 (l) $x = 0{,}166$ $z = 0{,}15$			4 (d) 6 (g), $x_1 = 0{,}25$ Me in 4 (d) tauscht mit Si aus		
	Siliziumpunktlagen	4 (a)			4 (c) 8 (i) $x = 0{,}17$ $z = 0{,}75$			4 (a) 8 (h) $x = 0{,}375$			6 (g) $x_2 = 0{,}61$ Si in 6 (g) tauscht mit C aus		
		Ta-Ta	Ta-Si	Si-Si	Ta-Ta	Ta-Si	Si-Si	Ta-Ta	Ta-Si	Si-Si	Ta-Ta	Ta-Si	Si-Si
	Abstände der nächsten Nachbarn bei Ta_5Si_3 und Ta_2Si in $kX \cdot E$	2,90	2,68	2,51	2,52	2,58	2,52	2,82	2,58	2,31	$2{,}60_7$	$2{,}55_5$	3,08

Abstände der Tantalatome in den Antiprismen und Abstände der Grundflächen der Antiprismen				
Abstand Ta-Ta in der Grundfläche	3,26	3,28	3,42	2,95—4,3
Abstand Ta-Ta von Grundfläche zu Grundfläche	$3,17_5$ 2,90	3,27 3,54	$3,20_5$ 2,82	2,60—3,59
Abstand von Grundfläche zu Grundfläche	2,51	$2,52_5$	$2,37_0$	$\sim 2,5$

Schichtfolgen des CaF_2 ($C\,1$)- und des $CuAl_2$ ($C\,16$)-Typ zusammensetzen. Für diese verwandten Strukturen kann als charakteristisch angesehen werden[12], daß ein Atom von acht Fremdatomen umgeben ist, und zwar in Gestalt von Würfeln ($C\,1$-Typ), regelmäßigen Antiprismen (verschränkten Würfeln bei $C\,16$-Typ, $T\,1$, $T\,2$) oder ähnlichen Koordinationskörpern ($D\,8_8$).

Wie Abb. 1 zeigt, liegt das für den $CuAl_2$-Typ charakteristische regelmäßige Antiprisma sowohl beim Ta_2Si als auch beim Ta_5Si_3 im $T\,1$-, $T\,2$- und verzerrt im $D\,8_8$-Typ vor. Da bei den erwähnten Verbindungen das Antiprisma aus Metallatomen besteht, wurde zum Vergleich das entsprechende Antiflußspatgitter des Mg_2Si gezeichnet. Wir verstehen hierbei unter einem tetragonalen regelmäßigen Antiprisma ein Prisma, dessen quadratische Deckfläche gegenüber der Basisfläche verdreht ist. Die Eckpunkte dieses Antiprismas sind von Metallatomen besetzt, während sich im Mittelpunkt des Körpers ein Siliziumatom befindet. Der Verdrehungswinkel von Basis und Deckfläche beträgt bei $C\,16$, $T\,1$ und $T\,2$ nur angenähert 45°. Demnach ist die Koordinationsfigur nur ein deformiertes archimedisches Antiprisma[13], zumal nach

[12] *H. Rösler* und *K. Schubert*, Z. Metallkunde **42**, 395 (1951).

[13] Nach *K. Heinze*, Genetische Stereometrie, S. 14—22, Leipzig, Teubner-Verlag, 1886, versteht man unter einem archimedischen Antiprisma ein Antiprisma, dessen Basis und Deckfläche um 45° gegen-

Tabelle 3 die Abstände Ta-Ta in den Grundflächen nicht ganz übereinstimmen mit den nächsten Abständen Ta in Basisfläche und Ta in Deckfläche. Der *T* 1-Typ besteht aus zu Ta_2Si verwandten Zellen (in Abb. 1 nur diese Zelleneinheit dargestellt), die abwechselnd gegeneinander um die Höhe eines Antiprismas in der *c*-Richtung verschoben sind. Der *T* 2-Typ kann aufgefaßt werden als Kombination von 2 Ta_2Si-Einheiten und einer Einheit TaSi im CrB-Typ. Es schiebt

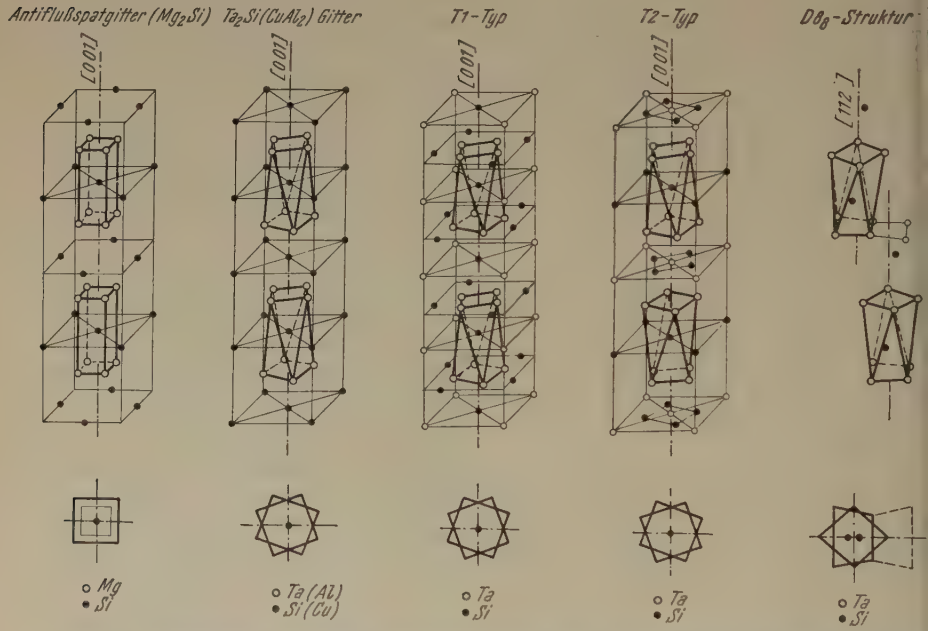


Abb. 1. Die Strukturen der Silizide Ta_5Si_3 im Vergleich mit dem Mg_2Si- und dem Ta_2Si ($CuAl_2$)-Gitter. Zur besseren Veranschaulichung wurden alle Strukturen in der c-Achse bzw. in der [112]-Achse gestreckt.

sich nach jedem Antiprisma eine Schicht von dreiseitigen Tantalprismen ein, die ganz vergleichbar mit CrB von Si-Zickzackketten durchsetzt wird. Beim $D\,8_8$-Typ ist das Antiprisma verzerrt und wird nur versetzt wiederholt. Dieser Koordinationskörper im $D\,8_8$-Gitter scheint dennoch sehr stabil zu sein. Unter der Annahme, daß die [112] der hexagonalen Zelle die Hauptachse dieses Körpers darstellt, ergibt sich für das Achsenverhältnis des $D\,8_8$-Typs $\frac{c}{a} = \sqrt{\frac{2}{2}}\ 0{,}70_7$. Wie bereits früher vermerkt[14], ist aber das einheitliche Achsenverhältnis

einander verdreht und dessen sechs seitliche Begrenzungsflächen aus gleichseitigen Dreiecken bestehen.

[14] *H. Nowotny* und *E. Parthé*, Planseeber. **2**, 34 (1954).

$\frac{c}{a} = 0{,}68 - 0{,}70$ für den $D\,8_8$-Typ charakteristisch. Sowie der T 2-Typ einen Übergang darstellt zwischen Ta_2Si und hypothetischem TaSi im CrB-Typ, bildet der $D\,8_8$-Typ einen Übergangsfall zwischen Ta_2Si und hypothetischem TaSi im NiAs-Typ.

Tabelle 4. Gitterkonstanten der verschiedenen M_5Si_3-Phasen.

Metallkomponente		$D\,8_8$			$T\,1$			$T\,2$		
		a in $kX \cdot E$	c in $kX \cdot E$		a in $kX \cdot E$	c in $kX \cdot E$		a in $kX \cdot E$	c in $kX \cdot E$	
4 a-Gruppe	Ti	$7{,}46_5$	$5{,}16_2$	[15]						
	Zr	$7{,}87_0$	$5{,}54_7$	[16]	?	?	[21]	?	?	[21]
	Hf	?	?	[17]						
5 a-Gruppe	V	$7{,}12_1$	$4{,}83_2$	[18]	$9{,}41_0$	$4{,}74_7$	[1]			
	Nb ...	$7{,}52_1$	$5{,}23_8$	[18]	$9{,}99_8$	$5{,}06_7$	[1]	$6{,}55_7$	$11{,}86_0$	[1]
	Ta	$7{,}45_9$	$5{,}21_5$	[19]	9,86	5,05	[1]	$6{,}50_3$	$11{,}84_9$	[1]
6 a-Gruppe	Cr	$6{,}97_9$	$4{,}71_6$	[20]	9,16	4,64	[9]			
	Mo....	$7{,}27_1$	$4{,}99_2$	[18]	9,64	4,98	[9]			
	W	7,18	4,84	[20]	9,54	4,93	[9]			

Unser ganz besonderer Dank gilt den Herren Dr. *R. Kieffer* und Dr. *F. Benesovsky* von der Metallwerk Plansee GmbH., Reutte-Tirol, die uns die Mittel bereitgestellt haben und durch wertvolle Aussprachen wesentlich zum Gelingen der Arbeit beitrugen.

[15] *P. Pietrokowsky* und *P. Duwez*, J. Metals **3**, 772 (1951).

[16] *H. Schachner, H. Nowotny* und *R. Machenschalk*, Mh. Chem. **84**, 676 (1953).

[17] *R. Kieffer, F. Benesovsky* und *C. Konopicky*, Ber. DKG **31**, 223 (1954).

[18] *H. Schachner, E. Cerwenka* und *H. Nowotny*, Mh. Chem. **85**, 245 (1954).

[19] *H. Nowotny, H. Schachner, R. Kieffer* und *F. Benesovsky*, Mh. Chem. **84**, 1 (1953).

[20] *E. Parthé, H. Schachner* und *H. Nowotny*, Mh. Chem. **86**, 182 (1955).

[21] *L. Brewer* und *O. Krikorian*[16] berichten über die Existenz der unaufgeklärten Phasen Zr_6Si_5 und Zr_4Si_3, die im binären System Zr—Si neben dem $D\,8_8$-Typ auftreten sollen.

Zur Darstellung von Mn_5N_2.

Von

O. G. Koch.

Aus dem Institut für anorganisch-chemische Technologie und analytische Chemie der Technischen Hochschule Graz.

(Eingelangt am 3. August 1955.)

Es wird eine einfache und geringen Aufwand erfordernde Darstellungsmethode für Mn_5N_2 beschrieben. Durch Elektrolyse einer Mn(II)-chloridlösung mit Quecksilber als Kathode wird ein Manganamalgam dargestellt. Es wird gezeigt, daß die Art der Verarbeitung des Manganamalgams einen entscheidenden Einfluß auf die Reinheit des dargestellten Mn_5N_2 ausübt. Nach dem Abdestillieren des Quecksilbers aus dem Manganamalgam im Wasserstoffstrom wird das zurückbleibende, pyrophore Manganpulver in einer Kalorimeterbombe mit Reinstickstoff bei 10 Atm. Druck 2 Min. auf 860° C erhitzt. Es konnte ein Mn_5N_2 mit einem Stickstoffgehalt von 9,28% (theoretischer Gehalt 9,26%), entsprechend einem Atomverhältnis von $Mn_5N_{2.01}$, dargestellt werden.

Die Metallnitride spielen in der Technik, beispielsweise bei der Stahlerzeugung[1], in der Röhrenindustrie und als „Getterstoffe" zur Gasreinigung[2] eine bedeutende Rolle. Die Nitride sind daher in der physikalischen und chemischen Forschung Gegenstand zahlreicher Untersuchungen. Unter diesen Metall-Stickstoffverbindungen erweckt das Mangannitrid Mn_5N_2 infolge seiner magnetischen Eigenschaften besonderes Interesse. Unter Berücksichtigung der auf diesem Gebiete bereits geleisteten Forschungsarbeit wurde deshalb versucht, mit einfachen und wenig kostspieligen, im Laboratorium bereits vorhandenen Mitteln ein möglichst reines und einheitliches Mn_5N_2 darzustellen.

[1] *K. Winnacker* und *E. Weingaertner*, Chemische Technologie, Bd. V: Metallurgie. München: C. Hanser. 1953.

[2] *M. W. Mallett*, Ind. Eng. Chem. **42**, 2095 (1950).

Der erste Versuch zur Darstellung von Mangan-Stickstoffverbindungen liegt jetzt 60 Jahre zurück[3] und seither wurden wiederholt auf verschiedenen Wegen Mangannitride dargestellt, wobei wohl auf Grund verschiedener Darstellungsbedingungen oft einander widersprechende Ergebnisse hinsichtlich ihrer Darstellung und ihrer physikalischen und chemischen Eigenschaften erzielt wurden[3–17]. Als Ausgangsmaterial diente entweder metallisches Mangan wechselnden Reinheitsgrades oder Manganamalgam. Letzteres wurde durch Elektrolyse einer $MnCl_2$-Lösung mit Quecksilber dargestellt, aus dem Amalgam das Quecksilber dann abdestilliert und das Manganpulver in Stickstoff- oder Ammoniakatmosphäre bei wechselnden Drücken und Temperaturen erhitzt. Es konnte dabei festgestellt werden[9, 11, 12], daß die Menge an absorbiertem Stickstoff von der Temperatur und dem Druck abhängt. Dies erklärt die große Zahl von Nitridformeln: Mn_3N_2, Mn_5N_2, Mn_7N_2, Mn_8N_2 (Mn_4N), die von den einzelnen Forschern, den verschiedenen Versuchsbedingungen entsprechend, vorgeschlagen worden sind.

Experimenteller Teil.

Die Darstellung von Mn_5N_2 erfolgte durch Gewinnung reinen Mangans aus Manganamalgam und anschließende Nitrierung des Mangans mittels Stickstoffs.

---

[3] *O. Prelinger*, Mh. Chem. **14**, 353 (1893); **15**, 391 (1894).
[4] *B. Neumann, C. Kröger* und *H. Haebler*, Z. anorg. Chem. **196**, 65 (1931).
[5] *F. Haber* und *G. van Oordt*, Z. anorg. Chem. **44**, 373 (1905).
[6] *E. Wedekind*, Physik. Z. **7**, 805 (1906).
[7] *E. Wedekind* und *Th. Veit*, Ber. dtsch. chem. Ges. **41**, 3769 (1908).
[8] *G. G. Henderson* und *J. C. Galletly*, J. Soc. Chem. Ind. **27**, 387; ref.: Chem. Zbl. **1908 II**, 16.
[9] *G. Valensi*, C. r. acad. sci., Paris **187**, 376 (1928).
[10] *G. Hägg*, Z. physik. Chem., Abt. B **4**, 346 (1929).
[11] *Ch. Guillaud* und *J. Wyart*, C. r. acad. sci., Paris **219**, 203 (1944); **222**, 71 (1946).
[12] *L. Duparc, P. Wenger* und *Ch. Cimerman*, Helv. Chim. Acta **12**, 806 (1928).
[13] *T. Ishivara*, Sci. Rep. Tohoku Imp. Univ. (I) **5**, 53 (1916); ref.: Chem. Zbl. **1921 I**, 274.
[14] *R. Juza* und *F. Wagenknecht*, Angew. Chem. **63** (1951).
[15] *C. F. Bates, R. E. Gibbs* und *D. V. R. Pantulu*, Proc. Physic. Soc. **48**, 665 (1936).
[16] *K. K. Kelley*, U. S. Dep. Interior. Bur. Mines, Bull. **407**; ref.: Chem. Zbl. **1938 II**, 2566.
[17] *Shun-ichi-Satoh*, Sci. Pap. Physic. Chem. Res. **35**, 24 (1938); **35**, 158 (1939); ref.: Chem. Zbl. **1939 II**, 3254; Bull. Inst. Physic. Chem. Res. (Abstr.) **18**, 58 (1939); **19**, 2 (1940); ref.: Chem. Zbl. **1940 II**, 180.
[18] *H. Grubitsch*, Anorganische präparative Chemie. Wien: Springer-Verlag. 1950.

1. Darstellung von Manganamalgam durch Elektrolyse.

Als Ausgangsstoffe dienten eine gesättigte, frisch hergestellte Manganchlorürlösung und auf übliche Weise gereinigtes, destilliertes Quecksilber[18]. Als Elektrolysegefäß wurde eine Jenaglasschale (10 cm Durchmesser und 5,5 cm Höhe) verwendet, worin sich das Quecksilber, von $MnCl_2$-Lösung überschichtet, befand. Kathoden- und Anodenraum waren voneinander durch eine in die $MnCl_2$-Lösung eingetauchte Tonzelle getrennt. In der Tonzelle befand sich eine gesättigte KCl-Lösung, in die ein Graphitstab als Anode eintauchte. Das im Anodenraum entstehende Chlorgas wurde mittels Wasserstrahlpumpe abgesaugt. Als Kathode diente das Quecksilber, das mit der Stromquelle durch einen in einem Glasrohr eingeschmolzenen Eisen- oder Platindraht verbunden war. Bei einer Spannung von 11 V und einer Stromstärke von 3,9 bis 6,3 Amp., entsprechend einer kathodischen Stromdichte von 0,05 bis 0,08 Amp./cm², wurde elektrolysiert[4, 3]. Das Mengenverhältnis von Mangansalzlösung zu Quecksilber betrug 75 ml : 20 ml. Während der Elektrolyse erreichte die Lösung eine Temperatur von 70° C. Die Dauer der Elektrolyse betrug 1 Std.

Soweit in der Literatur angegeben ist, wurde das Manganamalgam anschließend mit Wasser gewaschen, durch ein Tuch gepreßt und im Exsikkator unter Wasserstoff aufbewahrt. Diese Methode hat sich bei den eigenen Versuchen nicht bewährt, da das sehr reaktive Manganamalgam in der Zwischenzeit mit Sauerstoff bzw. Wasser unter Bildung von Manganoxyd reagiert. Aus diesem Grunde wurde nachfolgender Weg eingeschlagen:

Nach beendeter Elektrolyse wurde die $MnCl_2$-Lösung rasch dekantiert, das Amalgam wiederholt kurz mit dest. Wasser gewaschen, mit getrocknetem Aceton die Wasserreste durch rasches, wiederholtes Spülen entfernt, das Aceton auf dieselbe Weise mit getrocknetem Petroläther, Sdp. 60° (oder Leichtbenzin, Sdp. 60 bis 80°) entfernt und zuletzt mit Petroläther überschichtet. Das überschüssige Quecksilber wurde dann unter Petroläther durch einen Glasfiltertiegel G 2 (Schott u. Gen., Jena) abgesaugt und das Amalgam unter Petroläther in einem braunen Pulverglas aufbewahrt. Auf diese Weise war ein Aufbewahren unter einem Schutzgas nicht nötig, das auch beim Beschicken des Porzellanschiffchens mit Amalgam, zum Abdestillieren des Quecksilbers, wegfiel, da bei raschem Arbeiten stets ein schützender Film von Petroläther das Amalgam bedeckte. Dieser Petrolätherfilm war erst dann verflüchtigt, wenn das Schiffchen sich bereits im Destillationsofen unter einer Wasserstoffatmosphäre befand. Die verwendeten Reagenzien Aceton und Petroläther waren mit $CaCl_2$ getrocknet und letzterer mit metallischem Natrium nachbehandelt.

Der entscheidende Einfluß der Art der Verarbeitung des Manganamalgams auf die Reinheit des dargestellten Mangans bzw. Mn_5N_2 geht aus Tabelle 1 hervor.

2. Mangandarstellung aus Manganamalgam.

Die Darstellung des Mangans aus dem Manganamalgam erfolgte durch Abdestillieren des Quecksilbers im strömenden Wasserstoff. Der Wasserstoff diente zum Schutz des pyrophoren Mangans vor einer Oxydation, sowie als Trägergas für das abdestillierende Quecksilber. Es wurde Bombenwasserstoff verwendet.

Im ersten Teil der verwendeten Apparatur wurde der Wasserstoff auf übliche Weise gereinigt[18]. Als Kontaktmasse zur Entfernung des im Wasser-

Tabelle 1. Der Einfluß der Verarbeitung des Manganamalgams auf den Mangangehalt des Manganpulvers.

	Darstellungsart		
	a)	b)	c)
Mangangehalt des Manganpulvers (bestimmt als $Mn_2P_2O_7$[19])	95,39%	87,95%	99,56%

a) Manganamalgam mit dest. Wasser gewaschen und sofort das Quecksilber abdestilliert.

b) Manganamalgam mit dest. Wasser gewaschen, im Exsikkator unter Wasserstoffatmosphäre aufbewahrt und nach 24 Stdn. das Quecksilber abdestilliert.

c) Manganamalgam mit dest. Wasser gewaschen, vom Wasser durch Aceton und Petroläther befreit, unter letzterem aufbewahrt und anschließend das Quecksilber abdestilliert.

stoff enthaltenen Sauerstoffes diente Palladiumasbest[20, 21]. Der Palladiumkontaktofen wurde während des Betriebes der Apparatur auf einer Dauertemperatur von 420° C gehalten. Zur Entfernung des Stickstoffes aus dem Wasserstoff wurden als Absorptionsmittel statt der bekannten „Getterstoffe" U, Zr oder Ti[2, 22] mit gutem Erfolg Mg-Späne[23] verwendet. Die Arbeitstemperatur des Mg-Ofens betrug 450° C.

Das Abdestillieren des Quecksilbers aus dem Manganamalgam erfolgte im 2. Teil der Apparatur. Dieser bestand aus einem elektrischen Ofen, in dem sich ein Destillationsrohr aus Jenaer oder Pyrexglas (22 mm innere Weite) befand. Auf der einen Seite war auf das Destillationsrohr über einen Schliff ein sich verjüngendes Zwischenstück und auf dem zweiten Schliff (5 mm innere Weite) des letzteren ein länglicher, birnenförmiger Auffangkolben (zirka 75 ml Volumen) mit seitlichem Rohransatz aufgeschoben. Durch diesen seitlichen Rohransatz wurde der Wasserstoff eingeleitet. Der Auffangkolben diente zum Auffangen und Aufbewahren des dargestellten, reinen, pyrophoren Manganpulvers unter einer Wasserstoffatmosphäre. Auf der anderen Seite war das Destillationsrohr verjüngt (5 mm innere Weite) und bei seinem Austritt aus dem elektrischen Ofen in einem Winkel von zirka 100° abwärts gebogen. Dann schlossen sich der Reihe nach auf dieser Seite ein Quecksilberauffangkolben, ein Silicageltrockenrohr (*1*), eine leere und eine mit HNO_3 gefüllte Waschflasche und eine Quarzkapillare, wo der ausströmende Wasserstoff verbrannt wurde, an. Der Destillationsofen wurde auf einer Temperatur von 390° C gehalten. Um die Destillationszeit abzukürzen und ein teilweises Abdestillieren des Quecksilbers gegen den Wasser-

[19] Analyse der Metalle, Bd. I: Schiedsverfahren. Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer-Verlag. 1942.

[20] *M. S. Platonow* und *O. W. Nekrassowa*, Z. analyt. Chem. **106**, 416 (1936).

[21] *E. W. Alexejewski*, *A. P. Mussakin* und *J. D. Makarow*, J. angew. Chem. (russ.) **3**, 863 (1930); ref.: Chem. Zbl. **1931 I**, 1651.

[22] *H. O. Nicolaus*, Z. Ver. dtsch. Ing. **93**, 323 (1951).

[23] *P. Lafitte*, *E. Elchardus* und *P. Grandadam*, Rev. Ind. min. **1936**, 861 (1936).

stoffgasstrom zu vermeiden, mußte der Wasserstoffstrom rasch und kräftig sein. Nach 2 bis 3 Stdn. war das Quecksilber abdestilliert und man ließ den Ofen bei langsamem Wasserstoffstrom erkalten. Anschließend wurde das Manganpulver durch Neigen des elektrischen Ofens und Drehen des Destillationsrohres in den Auffangkolben gebracht. Zu diesem Zwecke bestanden die Verbindungen auf der einen Seite vom Wasserstoffreinigungsteil zum seitlichen Rohransatz des Auffangkolbens und auf der anderen Seite von der Destillationsrohrverjüngung, nachdem der Quecksilberauffangkolben bei Destillationsende entfernt worden war, zum Silicagelrohr (*I*) aus 50 cm langen Gummischläuchen (Butylkautschuk). Zuletzt wurden die Verbindungen des Auffangkolbens bei strömendem Wasserstoff gelöst und rasch verschlossen. Bei Verwendung großer Porzellanschiffchen (98 × 11 × 10 mm) erhielt man auf diese Weise 0,50 g bzw. bei gleichzeitiger Verwendung von zwei solchen Schiffchen 1 g Mangan/Destillation.

Das Manganpulver wurde in dem mit Wasserstoff gefüllten Auffangkolben aufbewahrt und nach 24 Stdn. nitriert. Es war grau und sehr reaktiv. Wurde das Mangan nach beendeter Destillation rasch abgekühlt und dann an die Luft gebracht, so verbrannte es sofort unter heftiger Feuererscheinung zu Mn_3O_4. Diese Reaktionsfähigkeit konnte bis zu 24 Stdn. anhalten. Nach dieser Zeit trat eine merkliche Reaktion mit dem Luftsauerstoff, wahrscheinlich infolge Alterung oder Hydridbildung an der Oberfläche, nicht mehr ein.

3. Darstellung von Mangannitrid.

Die von *Neumann* und Mitarbeitern[4] angegebene Anordnung zur Bestimmung der Bildungswärme von Mn_5N_2 wurde in modifizierter Form zur Darstellung von Mn_5N_2 verwendet. Die Nitrierung des Mangans wurde durch Erhitzen desselben in einem Platintiegel in Stickstoffatmosphäre unter Druck in einer Kalorimeterbombe aus V 2 A-Stahl vorgenommen. Zu diesem Zwecke war das in der Kalorimeterbombe befestigte Verbrennungsschälchen zu einem kleinen elektrischen Öfchen umgebaut worden. In letzteres wurde in Schamottemasse ringförmig eine Spirale von 5 m Kanthal-A-Draht (0,25 mm stark) eingebettet. In der Mitte der Schamottemasse war der Platintiegel (27 mm hoch, 16 mm Boden- und 23 mm oberer Durchmesser) eingepaßt. Der Widerstand der Heizspirale betrug etwa 141 Ohm. Die Enden des Heizdrahtes waren an die Stromzuleitungen der Kalorimeterbombe festgeklemmt. Bei Verwendung eines Heizstromes von 2,5 Amp. und 132 V wurden in dem Öfchen nach 1 Min. 15 Sek. 910 bis 920° C, nach 1 Min. 45 Sek. 1050 bis 1060° C erreicht. Das Manganpulver erreichte bei einer Heizdauer von 2 Min. eine Temperatur von 860° C. Eine Temperaturmessung des Öfchens in der verschlossenen Bombe während der Nitrierung war nicht möglich. Deshalb wurde der zeitliche Temperaturverlauf in der Zeitspanne von 2 Min. graphisch aufgenommen und die Temperaturmessung während der Nitrierung mittels Zeitmessung durchgeführt. Da die Nitrierung unter Feuererscheinung erfolgt[3], daher eine Art Verbrennung des Mangans in der Stickstoffatmosphäre darstellt, die Reaktion also sehr rasch vor sich geht[4], ist die kurze Erhitzungsdauer von 2 Min. als ausreichend anzusehen. Eine längere Erhitzungsdauer wurde vermieden, um die Kalorimeterbombe nicht allzu sehr zu belasten. Aus demselben Grunde wurde das Öfchen noch mit Asbestpapier wärmeisoliert und die Kalorimeterbombe während der Nitrierung in Eiswasser gekühlt.

Der gewöhnliche Bombenstickstoff enthält etwa 0,5 bis 4% Sauerstoff, wodurch sich beim Erhitzen mit solchem Stickstoff neben dem Nitrid

wechselnde Mengen Manganoxyd bilden. Die Verwendung von reinem Stickstoff erwies sich daher als unumgänglich notwendig. Die Entfernung des Sauerstoffes aus dem Stickstoff erfolgt durch Absorption mit einer Lösung folgender Zusammensetzung[24]: 25 ml gesättigte $(NH_4)_2CO_3$-Lösung, 25 ml konz. NH_3, 50 ml dest. Wasser, 10 g NH_4Cl auf 300 g Cu und etwas Sn. Die Lösung wird in die Stickstoffbombe gegeben und diese 6 Stdn. langsam rotiert. Man erhält so sauerstofffreien, mit NH_3 und Wasser vermischten Stickstoff, der durch konz. Schwefelsäure und Silicagel/Phosphorpentoxyd von Ammoniak und Wasser befreit wird[4]. Der verwendete Reinstickstoff wurde nach der Phosphormethode (Nebelbildung)[24, 25] und mittels Leuchtbakterien[26], einer der empfindlichsten Nachweise von Sauerstoffspuren in Gasen[27, 28], auf seinen Sauerstoffgehalt geprüft. Danach lag der Sauerstoffgehalt bei 0,002 Vol.-% O_2. Auf eine Befreiung des Reinstickstoffes von diesem Sauerstoffgehalt durch eine weitere Reinigung wurde verzichtet, um die Nitrierung möglichst einfach zu gestalten.

Die Nitrierung des Mangans erfolgte bei einem Druck von 10 Atm. und einer Heizdauer von 2 Min. Danach wurde die Kalorimeterbombe $^1/_2$ Tag auskühlen gelassen. Durch Auswaage des Platintiegels mit dem Mangannitrid konnte aus der Gewichtszunahme der Stickstoffgehalt des Reaktionsproduktes mit großer Genauigkeit berechnet werden. Parallel zur gravimetrischen Bestimmung des Stickstoffgehaltes wurde dieser noch nach der Mikro-*Kjeldahl*-Methode bestimmt[29]: Einwaage zirka 10 mg Mangannitridpulver, Katalysator ein Gemisch von $K_2SO_4/CuSO_4$ (3 : 1). In einem Arbeitsgang konnten so 0,5 bis 1 g Mangan nitriert werden.

Ein Vorversuch ergab ein Mn_5N_2 befriedigender Zusammensetzung. Der noch geringe Sauerstoffgehalt des Reinstickstoffes beeinträchtigt die Reinheit des Reaktionsproduktes nicht wesentlich. Das dargestellte Mn_5N_2 wies die in der Literatur schon bekannten Eigenschaften auf: schwarzgraues Pulver mit matt metallischem Glanz, das von allen Mineralsäuren angegriffen und von Wasser und Luftfeuchtigkeit zersetzt wird.

In der Folge wurden 10 g Mn_5N_2 auf diesem Wege dargestellt, wobei nur Fraktionen gleicher chemischer Zusammensetzung miteinander vereinigt wurden, um ein möglichst einheitliches Produkt zu erhalten. Auf diese Weise konnten zwei Nitride „A" und „B" dargestellt werden. Eine Gegenüberstellung der bei der Darstellung von Mn_5N_2 erzielten Ergebnisse mit der theoretischen Zusammensetzung ist in Tabelle 2 wiedergegeben.

Aus Tabelle 2 geht hervor, daß das dargestellte Mn_5N_2 im Falle „A" einen um 0,02%, im Falle „B" einen um 0,27% höheren Stickstoffgehalt gegenüber dem theoretischen Wert aufwies. Die Abweichung betrug demnach bei „A" + 0,22% und bei „B" + 2,33% des theoretischen Stickstoffgehaltes. Damit wurde gezeigt, daß auf diesem relativ ein-

[24] *H. v. Wartenberg*, Z. Elektrochem. **36**, 296 (1930).

[25] *R. J. Strutt*, Physik. Z. **14**, 215 (1913).

[26] Die Leuchtbakterien wurden am Institut für Biochemische Technologie und Lebensmittelchemie der Technischen Hochschule Graz gezüchtet, wofür an dieser Stelle Herrn Prof. Dr.-Ing. *G. Gorbach* gedankt sei.

[27] *P. K. Meyer*, Helv. Physica Acta **15**, 3 (1942).

[28] *E. N. Harvey*, Naturwiss. **12**, 166 (1924).

[29] *G. Gorbach*, Mikrochemisches Praktikum. Graz: Selbstverlag. 1949.

fachen Weg ein sehr reines Mn_5N_2, das in seiner Zusammensetzung der theoretischen Formel sehr nahe kommt, darstellbar ist.

Tabelle 2. Darstellungsergebnisse.

Präparat	Stickstoffgehalt in %	Managangehalt in %	Summe	Atomverhältnis
Theoretische Zusammensetzung von Mn_5N_2	9,26	90,74	100	Mn_5N_2
Vorversuch	9,30	90,40	99,70	$Mn_5N_{2,01}$
Mn_5N_2 „A“	9,28	90,25	99,53	$Mn_5N_{2,01}$
Mn_5N_2 „B“	9,47	89,96	99,43	$Mn_5N_{2,06}$

Herrn Prof. Dr. *G. Jantsch* † sei an dieser Stelle für die Anregung zu dieser Arbeit und das entgegengebrachte Interesse gedankt.

N-Methylcytisin als mögliche Vorstufe des Cytisins im Goldregen (Cytisus laburnum).

Von

M. Pöhm.

Aus dem Pharmakognostischen Institut der Universität Wien.

(Eingelangt am 5. Juli 1955.)

Es konnte gezeigt werden, daß junge Sprosse des Goldregens als Hauptalkaloid das N-Methylcytisin enthalten.

Aus den Samen des schon seit alters her als giftig bekannten Goldregens konnten im Jahre 1865 *Husemann* und *Marmé* erstmalig ein Alkaloid, das sie Cytisin nannten, in reiner Form gewinnen[1]. Über 80 Jahre konnten im Goldregen keine weiteren Alkaloide aufgefunden werden; sodann wurde in kurzen Zeitabständen über drei weitere Alkaloide berichtet, die in sehr geringer Menge neben dem Cytisin in den Goldregensamen vorliegen; es sind dies das Laburnin[2], das N-Methylcytisin[3] und ein in seiner Konstitution noch unbekanntes, kristallisiertes Alkaloid, das zusammen mit Laburnin als niedersiedende Fraktion bei der Hochvakuumdestillation der aus den Goldregensamen erhältlichen Alkaloide anfällt[4].

Ausgehend von der Beobachtung, daß in einer Probe nicht zur Gänze ausgereifter Samen etwas mehr N-Methylcytisin im Verhältnis zu Cytisin nachgewiesen werden konnte (siehe Tabelle 1), haben wir auch andere Pflanzenteile untersucht und dabei feststellen können, daß das N-Methylcytisin stets einen wesentlich größeren Prozentsatz des Gesamtalkaloidgehaltes ausmacht als in den Samen. In den frischen, zeitlich im Frühjahr geernteten Sprossen erwies sich das N-Methylcytisin sogar durchaus

[1] *A. Husemann* und *W. Marmé*, Z. Chem. **1865**, 161.

[2] *F. Galinovsky, H. Goldberger* und *M. Pöhm*, Mh. Chem. **80**, 550 (1949).

[3] *M. Pöhm* und *F. Galinovsky*, Mh. Chem. **84**, 1197 (1953).

[4] *F. Galinovsky, O. Vogl* und *H. Nesvadba*, Scient. Pharmaceut. **21**, 256 (1953).

als das Hauptalkaloid und konnte ohne komplizierte Trennung vom Cytisin durch Acetylierung des letzteren[3] nach zweimaliger Hochvakuumsublimation kristallisiert erhalten werden.

Einzelne Pflanzenteile des Goldregens sind schon von *Partheil* hinsichtlich ihres Gehaltes an Alkaloiden untersucht worden, doch wurde von diesem Autor nur ein „Gesamtalkaloidgehalt" angegeben[5]. Später wurden von verschiedenen Seiten zum Zwecke der Alkaloidgewinnung immer nur die Samen des Goldregens extrahiert.

Wir glauben aus unseren Untersuchungen schließen zu können, daß dem N-Methylcytisin im Stoffwechsel der Goldregenpflanze eine besondere Bedeutung zukommt und daß erst die entmethylierte Alkaloidform, nämlich das Cytisin, in den Samen gespeichert wird.

Erwähnt sei noch, daß die von uns zur Entmethylierung von N-Methylcytisin in vitro mittels verschiedener Extrakte von Pflanzenteilen angestellten Versuche bisher erfolglos verlaufen sind.

Experimenteller Teil.

Zur Untersuchung wurden stets Pflanzenteile desselben Goldregenstrauches verwendet. Das im Trockenschrank bei 60° weitgehend konstant getrocknete Pflanzenmaterial wurde nach Zerkleinerung jeweils in einem *Soxhlet*-Extraktor mit Methanol erschöpfend extrahiert. Die Extrakte wurden eingedampft, die Rückstände mit 2 n HCl aufgenommen, filtriert und mit Chloroform erschöpft. Sodann wurde stark alkalisch gemacht und mit Chloroform extrahiert. Die Rückstände dieser Chloroformlösungen wurden aus Kugelrohren destilliert. Die in der Tabelle 1 angeführten Alkaloidmengen stellen die zwischen 130 und 170° bei 0,1 Torr destillierenden Fraktionen (Cytisin + N-Methylcytisin) dar. Niedriger siedende Fraktionen, die jedoch gewichtsmäßig praktisch keine Rolle spielen, wurden außer bei den Samen nur bei den Alkaloiden aus Blüten beobachtet. Von den obigen, destillierten Alkaloiden wurden 1%ige Lösungen in Chloroform hergestellt, von denen jeweils 1 bis 20 μl zur Papierchromatographie[3] verwendet wurden; zum Vergleich wurden Standardlösungen von beiden Alkaloiden mitlaufen gelassen (spot dilution); die mit Eisenchlorid[3] entwickelten Farbflecke können sodann gut miteinander verglichen werden.

Tabelle 1.

Pflanzenmaterial	Frischgewichte g	Trockengewichte g	Erntezeit	Alkaloidmenge		Verhältnis N-Methylcytisin zu Cytisin
				mg	% der Trockendroge	
Samen	10	9	Ende August	110	1,22	1 : 30
Samen	—	5	Oktober	70	1,40	1 : 50
Blüten	360	60	Mai	230	0,38	1 : 8
Äste und Zweige	81	70	September	140	0,20	1 : 5
Frische Sprosse	45	9	Anfang April	40	0,44	15 : 1

[5] *A. Partheil*, Arch. Pharmaz. **230**, 448 (1892).

Dielektrischer Nachweis von Komplexverbindungen zwischen Chinonen und ungesättigten Verbindungen.

(Kurze Mitteilung.)

Von

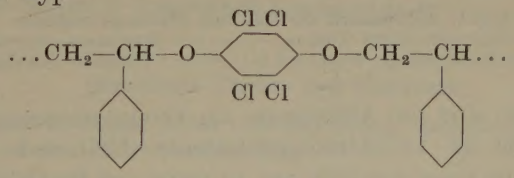
J. W. Breitenbach und **K. Gruber.**

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

Mit 1 Abbildung.

(Eingelangt am 18. Juli 1955.)

Schon bei unseren ersten Versuchen über die Verzögerung der Polymerisation des Styrols durch verschiedene Chinone[1] fiel uns die tiefe Färbung der Lösungen von Chloranil in Styrol gegenüber etwa den von Benzochinon in Styrol einerseits und von Chloranil in Benzol anderseits auf. Eine solche Farbvertiefung kann man als einen Hinweis auf die Bildung einer Komplexverbindung zwischen den beiden Komponenten ansehen. Spätere Versuche ergaben eine weitere Sonderstellung des Chloranils und einiger nah verwandter Chinone. Es liefert nämlich unter geeigneten Reaktionsbedingungen mit Styrol makromolekulare Copolymere vom Typ[2]



Beide Befunde lassen die Untersuchung der Komplexbildung in solchen Systemen als wünschenswert erscheinen.

Giles und Mitarbeiter[3] haben eine einfache Methode angegeben, die es gestattet, das Auftreten einer Komplexbildung sowie die Zusammensetzung der Komplexe festzustellen. Sie messen die Dielektrizitätskonstante von Lösungen, die beide Komponenten in gleicher Gesamtkonzentration, aber wechselndem Mischungsverhältnis enthalten. Tritt keine Komplexbildung auf, so ergibt sich eine lineare Abhängigkeit vom Mischungsverhältnis. Bei Komplexbildung wird ein Knick bei der Zusammensetzung des Komplexes gefunden. *Giles* hat diese Methode vor allem zum Nachweis von Komplexverbindungen zwischen Phenolen und stickstoffhaltigen Verbindungen (Wasserstoffbrücken) verwendet. Wir

[1] *J. W. Breitenbach* und *H. L. Breitenbach*, Z. physik. Chem., Abt. A **190**, 361 (1942).

[2] *J. W. Breitenbach* und *H. Schneider*, Ber. dtsch. chem. Ges. **76**, 1088 (1943).

[3] *C. H. Giles*, *T. J. Rose* und *D. G. M. Vallance*, J. Chem. Soc. London **1952**, 3799.

haben einige Messungen an Mischungen aus Chinonen und ungesättigten Verbindungen ausgeführt.

Zur Messung der Dielektrizitätskonstanten wurde ein Dielkometer (Haardt u. Co.) verwendet. Gemessen wurden Toluollösungen bei 20° C. Abb. 1 enthält die Meßergebnisse.

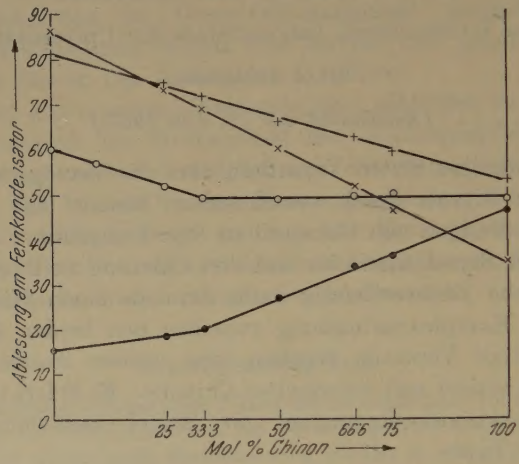


Abb. 1. Abhängigkeit der DK. vom Mischungsverhältnis.
—o—o— Chloranil—Styrol 0,095 m, —+—+— Toluchinon—Styrol 0,2 m,
—×—×— 2,6-Dichlorchinon—Styrol 0,2 m, —•—•— Chloranil—Vinylacetat 0,1 m.

Als Ordinate sind die Ablesungen am Feinkondensator aufgetragen, die ein Maß für die Dielektrizitätskonstante (DK) sind. Wertet man die Ergebnisse im Sinne von *Giles* aus, so ergibt sich für Chloranil—Styrol eine Komplexverbindung im Molverhältnis 1 : 2; ebenso für Chloranil—Vinylacetat. Zwischen Toluchinon und Styrol und 2,6-Dichlorchinon und Styrol ist keine Komplexbildung nachzuweisen. Das gilt natürlich nur relativ zu der Wechselwirkung des Chinons mit dem Lösungsmittel Toluol. Im Falle des Chloranils ist eine solche in Analogie zum Verhalten gegen Benzol sicher vorhanden[4].

Beim Styrol geht die so nachgewiesene Komplexbildung parallel mit der Farbvertiefung und Copolymerisation. Beim Vinylacetat konnten bis jetzt keine Copolymeren isoliert werden. Kryoskopische Messungen am System Chloranil—Styrol in Benzollösung ergeben allerdings innerhalb der Meßgenauigkeit keinen Hinweis auf die Bildung einer Komplexverbindung. Versuche zur weiteren Aufklärung dieser Verhältnisse werden durchgeführt.

[4] *J. M. Corkill, R. Foster* und *D. Ll. Hammick*, J. Chem. Soc. London **1955**, 1202.

Herausgeber: Akademie der Wissenschaften, Wien I, Dr.-Ignaz-Seipel-Platz 2, und Verein Österr. Chemiker, Wien I, Eschenbachgasse 9. — Verlag: Springer-Verlag, Wien I, Mölkerbastei 5. —
Für den Inhalt verantwortlich: Prof. Dr. F. Galinovsky, Wien IX, Währinger Straße 38.
Druck: Manzsche Buchdruckerei, Wien IX, Lustkandlgasse 52.

Fortsetzung von der II. Umschlagseite

Seite

Groß, Ph. und **H. Friedmann.** Notiz über die Verteilung von Tetramethylammoniumpikrat zwischen Wasser und Nitrobenzol 712

Grubitsch, H. Über Belüftungselemente 752

Gutmann, V. Die Reduktion einiger flüchtiger Chloride unter den Bedingungen der elektrischen Entladung 765

Hauser, E. A. Kolloidwissenschaft 681

Hayek, E., A. Aignesberger und **A. Engelbrecht.** Über die Darstellung von $S_2O_5F_2$ aus Fluorsulfonsäure 735

Hüttig, G. F. Die Beziehungen der chemischen Resistenz und Mikro-Härte zur Sorptionswärme 699

Koch, O. G. Zur Darstellung von Mn_5N_2 868

Lihl, F. und **H. Kirnbauer.** Untersuchung binärer metallischer Systeme mit Hilfe des Amalgamverfahrens. Das System Nickel-Zinn 745

Parthé, E., B. Lux und **H. Nowotny.** Der Aufbau der Silizide M_5Si_3 ... 859

Patat, F. und **K. Frömbling.** Über die Polymerisation des Phosphornitrilchlorids II 718

Porod, G., I. Porod und **M. Rebek.** Reaktionen der Base des Kristallvioletts mit Säuren in organischen Lösungsmitteln 796

Organische Chemie und Biochemie.

Kratzl, K. und **E. Klein.** Über die Isolierung definierter Guajacylpropanketone aus Fichtensulfitablauge 847

Pailer, M. und **I. Allmer.** Synthesestudien in der Reihe der Azaazulene. I. 819

Pöhm, M. N-Methylcytisin als mögliche Vorstufe des Cytisins im Goldregen (Cytisus laburnum) 875

Wessely, F., L. Holzer, F. Langer, E. Schinzel und **H. Vilcsek.** Über die Einwirkung metallorganischer Verbindungen auf Chinole. IV 831

Zinke, A., H. Nußmüller und **R. Rott.** Synthese höherkondensierter Ringsysteme durch intermolekulare Dehydrierung verschiedener Moleküle unter Verknüpfung und Ringschluß. X. Mitt. 853

FILED IN STACKS

Fortschritte der Chemie organischer Naturstoffe. Progress in the Chemistry of Organic Natural Products. Progrès dans la chimie des substances organiques naturelles. Herausgegeben von **L. Zechmeister**, California Institute of Technology, Pasadena, California, USA.

Soeben erschien:

Band XII: Mit 15 Abbildungen. X, 550 Seiten. Gr.-8°. 1955.

S 479.—, DM 79.80, sfr. 81.70, $ 19.—
Ganzleinen S 497.—, DM 82.80, sfr. 85.10, $ 19.80

Inhaltsverzeichnis: **Haagen-Smit, A. J.** Sesquiterpenes and Diterpenes. — **Jones, E. R. H.** and **T. G. Halsall.** Tetracyclic Triterpenes. — **Tschesche, R.** Neuere Vorstellungen auf dem Gebiete der Biosynthese der Steroide und verwandter Naturstoffe. — **Haxo, F. T.** Some Biochemical Aspects of Fungal Carotenoids. — **Waaren, F. L.** The Pyrrolizidine Alkaloids. — **Thompson, E. O. P.** and **A. R. Thompson.** Paper Chromatographie in the Study of the Structure of Peptides and Proteins. — **Roche, J.** et **R. Michel.** Acides aminés iodés et iodoprotéines. — **Slotta, K.** Chemistry and Biochemistry of Snake Venoms. — **Beadle, G. W.** Gene Structure and Gene Action.

Zu beziehen durch jede Buchhandlung

Acta Chemica Scandinavica

Herausgegeben von den chemischen Gesellschaften in Dänemark, Finnland, Norwegen und Schweden

Redakteure:
J. A. Christiansen, A. I. Virtanen, O. Hassel und **Karl Myrbäck**

Sekretär:
Fil. lic. **Gunnar Neumüller**, Biokemiska Institutet, Stockholm Va, Schweden

Anzeigenchef:
Dipl. Ing. **Harald Nyberg**, Parkgatan 7 A 14, Helsingfors, Finnland

Redaktionsausschüsse:
Dänemark: **J. A. Christiansen** (Pres.), **N. Bjerrum, S. K. Hagen, K. A. Jensen, A. Langseth, K. Linderstrøm-Lang, K. J. Pedersen.** — Finnland: **A. I. Virtanen** (Pres.), **K. Buch, P. Ekwall, S. Kilpi, N. J. Toivonen, E. Tommila.** — Norwegen: **O. Hassel** (Pres.), **A. Følling, M. G. Raeder, N. A. Sørensen.** — Schweden: **K. Myrbäck** (Pres.), **E. Adler, H. Erdtman, J. A. Hedvall, G. Hägg, E. Larsson, H. Theorell, A. Tiselius, A. Ölander.**

Band 1 (1947) 973 Seiten, **Band 2** (1948) 961 Seiten,
Band 3 (1949) 1479 Seiten, **Band 4** (1950) 1634 Seiten,
Band 5 (1951) 1442 Seiten, **Band 6** (1952) 1590 Seiten,
Band 7 (1953) 1444 Seiten.

Bezugspreis ab Band 8 (1954) $ 12.— zuzüglich Postgebühren.

Die bisher erschienenen Bände, von denen nur noch geringe Restbestände vorhanden sind, kosten pro Band $ 8.50. Bestellungen können durch jede Buchhandlung oder bei Ejnar Munksgaard, Nörregade 6, Kopenhagen (Dänemark), erfolgen.

Printed in Austria